

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»

На правах рукописи



Смирнов Константин Игоревич

ТВЕРДОФАЗНОЕ СЕЛЕКТИВНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА
В ИЛЬМЕНИТОВОМ КОНЦЕНТРАТЕ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ
МЯГКОГО ЖЕЛЕЗА И КОНЦЕНТРАТА ДИОКСИДА ТИТАНА

Специальность 2.6.2.

Металлургия черных, цветных и редких металлов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Рощин Василий Ефимович

Челябинск - 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ	13
1.1. Обогащение титансодержащего железорудного сырья	15
1.2. Переработка титансодержащего железорудного сырья.....	17
1.2.1. Схема «доменная печь – кислородный конвертер».....	17
1.2.2. Рудотермическая электроплавка – процесс «Sorel»	19
1.2.3. Двухстадийная технология переработки	21
1.2.4. Гидрометаллургические способы переработки титансодержащего железорудного сырья	24
1.3. Использование водорода для селективного восстановления железа.....	27
1.4. Заключение по главе 1	30
Глава 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В ИЛЬМЕНИТОВОМ КОНЦЕНТРАТЕ УГЛЕРОДОМ И ВОДОРОДОМ	32
2.1 Методика термодинамического моделирования восстановления металлов из ильменита	33
2.1.1. Методика термодинамического моделирования карботермического восстановления металлов из ильменита	35
2.1.2. Методика термодинамического моделирования восстановления металлов из ильменита водородом	36
2.2. Результаты термодинамического моделирования восстановления металлов из ильменита	37
2.2.1. Результаты термодинамического моделирования карботермического восстановления металлов из ильменита	37
2.2.2. Результаты термодинамического моделирования восстановления металлов из ильменита водородом.....	43

2.3. Обсуждение результатов термодинамического моделирования восстановления металлов из ильменита	49
2.3.1. Обсуждение результатов термодинамического моделирования карботермического восстановления металлов из ильменита	49
2.3.2. Термодинамическое моделирование карботермического восстановления элементов из ильменита без образования их карбидов.....	51
2.3.3. Обсуждение результатов термодинамического моделирования восстановления элементов из ильменита водородом	52
2.4. Термодинамические условия для селективного восстановления железа из ильменитового концентрата.....	54
2.5. Заключение по главе 2.....	56
Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОФАЗНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА ИЗ ИЛЬМЕНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА	58
3.1. Экспериментальное исследование карботермического восстановления железа.....	59
3.1.1. Методика исследования карботермического восстановления железа.....	59
3.1.2. Результаты экспериментальных исследований карботермического восстановления	61
3.2. Экспериментальное исследование восстановления железа водородом.	73
3.2.1. Методика исследования восстановления железа водородом	73
3.2.2. Результаты экспериментальных исследований водородного восстановления.....	76
3.3. Обсуждение результатов	83
3.4. Заключение по главе 3.....	92
Глава 4. ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ.....	95
4.1. Методика проведения экспериментов по пирометаллургическому разделению.....	96
4.2. Результаты исследований по пирометаллургическому разделению	98
4.3. Обсуждение результатов	100

4.4. Рациональная технология переработки ильменитового концентрата с получением мягкого железа и концентрата диоксида титана	101
4.5. Заключение по главе 4.....	104
ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ДИССЕРТАЦИИ	106
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО ДИССЕРТАЦИИ.....	112
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	114

ВВЕДЕНИЕ

Высокие темпы роста объема производства стали ведут к непрерывному истощению запасов высококачественных железных руд. В регионах с развитой металлургической промышленностью, в частности в Уральском регионе, где имеется дефицит железорудного сырья, пригодного для переработки по существующим технологическим схемам, шихтовые материалы приходится завозить из отдаленных регионов России, что существенно влияет на себестоимость металлопродукции за счет высоких транспортных расходов. В частности, основные запасы железорудного сырья Челябинской области (десятки миллиардов тонн) представлены комплексными титаномагнетитовыми и ильменит-титаномагнетитовыми рудами.

Переработка низкотитанистых титаномагнетитовых руд по традиционной технологии доменной плавки возможна и организована на предприятии группы ЕВРАЗ в г. Нижний Тагил на Нижне-Тагильском металлургическом комбинате. Переработка железорудного сырья с более высоким содержанием оксидов титана, например ильменитов, традиционными технологиями доменной плавки невозможна ввиду образования тугоплавких карбидов титана. Способы переработки ильменитовых концентратов варьируются в зависимости от целевой конечной продукции – металлического титана или пигментного диоксида титана. При переработке ильменита с целью производства титановой губки используется пирометаллургический метод, в результате которого получают чугун и высокотитанистый шлак на основе аносовита Ti_3O_5 . Однако, для предотвращения образования карбидов титана и снижения температуры плавления шлака оставляют около 10 масс. % оксида железа, которое в дальнейшем удаляют по гидрометаллургической схеме. Полученный высокотитанистый материал в дальнейшем используют для производства титановой губки. Гидрометаллургический способ производства пигментного диоксида титана основан на сернокислотном выщелачивании, при котором образуется мало востребованный побочный продукт – соли металлов. Таким образом, существующие способы производства не позволяют комплексно

перерабатывать ильменитовые концентраты, переработка которых требует новых нетрадиционных подходов и технических решений.

Разработка способа комплексной переработки ильменитовых руд позволит создать надежную на длительную перспективу сырьевую базу для предприятий черной металлургии, а также обеспечить сырьем ряд отраслей промышленности – производства металлического титана, лакокрасочной и химической промышленности, что является актуальной задачей для Челябинской области. Освоение технологий переработки новых комплексных видов руд с возможностью наиболее полного извлечения всех полезных компонентов является, по сути, глобальной задачей. Условия невосполнимости обрабатываемых минеральных ресурсов, высокая стоимость добычи полезных ископаемых требуют наиболее разумного и бережного их использования, что позволит обеспечить сырьем ряд отраслей, значительно сократить или полностью исключить образование техногенных отходов.

Одной из важных проблем пирометаллургической переработки ильменитовых руд и концентратов является возможность образования тугоплавких карбидов титана, что накладывает существенные ограничения на технологические параметры переработки. Альтернативным восстановителем углероду при переработке ильменита может стать водород, преимуществом которого является его газообразное агрегатное состояние, более высокое сродство к кислороду при низких температурах и низкая растворимость в железе. С учетом ранее опубликованных правительством Российской Федерации официальных документов, в которых оно приняло ряд серьезных мер для разработки и в недалёком будущем освоения зелёных технологий, основанных главным образом на использовании водорода, в том числе в металлургии, использование водорода как восстановителя металлов становится весьма актуальным.

Исследования по переработке титансодержащих железорудных материалов в настоящее время имеет важнейший прикладной характер, проблемой которого занимаются большое количество ученых. Однако существующие разработки направлены в основном на извлечение одного или нескольких полезных элементов. Однако есть и работы по комплексной переработке подобных руд, основан-

ных на предварительном восстановлении и последующем разделении продуктов восстановления плавлением. Существенным недостатком этих разработок является отсутствие универсальной технологии, продукты которой пригодны для производства и пигментного диоксида титана и титановой губки.

Данная работа посвящена исследованию твердофазного селективного восстановления железа из ильменитового концентрата углеродом и водородом с последующим разделением продуктов восстановления на мягкое железо и концентрат диоксида титана.

Степень разработанности темы исследования:

Возможность переработки титансодержащего железорудного сырья обсуждается на протяжении многих лет. Переработка низкотитанистого железорудного сырья в виде титаномагнетитовых концентратов реализована по схеме «Доменная печь – кислородный конвертер» в России г. Нижний-Тагил на ООО «ЕВРАЗ-НТМК». Высокотитанистое железорудное сырье, ильменитовые концентраты, перерабатывают по технологии плавки в руднотермических печах на ПАО «Корпорация ВСМПО-Ависма», и на предприятии «Крымский титан» по гидрометаллургической технологии.

Научная новизна работы:

В лабораторных условиях получены и проанализированы данные о физико-химических процессах, протекающих при твердофазном селективном восстановлении железа из ильменитового концентрата и разделении продуктов металлизации, а именно:

1. Обоснована эффективность селективного твердофазного восстановления железа в кристаллической решетке ильменита водородом с целью получения мягкого железа и концентрата диоксида титана.

2. Показано, что селективное твердофазное восстановление и выделение металлического железа может происходить внутри кусков комплексного оксида в окружении анионов кислорода, либо на поверхности. Место выделения металли-

ческой фазы определяется различием в скорости движения заряженных анионных вакансий и ионов кислорода и железа сквозь кристаллическую решетку оксида, которое в свою очередь зависит от количества термических и восстановительных дефектов кристаллической решетки оксида.

3. Установлено, что дититанат железа $\text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2$ является не промежуточным продуктом реакции восстановления, а продуктом растворения образованного при восстановлении рутила с ильменитом, не вступившим в реакцию восстановления.

4. Выявлены условия жидкофазного разделения продуктов восстановительного обжига с использованием водорода в качестве восстановителя при температуре 1650...1700°C. Полученные результаты и данные литературного анализа позволили рекомендовать технологическую схему переработки ильменитовых концентратов с получением мягкого железа и концентрата диоксида титана.

Практическая значимость:

1. Экспериментально подтверждена возможность селективного твердофазного восстановления железа из ильменитового концентрата водородом с высокой скоростью и получением востребованных продуктов железа и диоксида титана. Вследствие использования водорода в качестве замены углерода как восстановителя исключается образование тугоплавких карбидов титана и восстановление титана из диоксида до низших оксидов.

2. Показана возможность жидкофазного разделения продукта металлизации ильменитового концентрата водородом при температуре 1650...1700°C с получением первородного железа, пригодного к производству качественной металлопродукции, и концентрата диоксида титана, пригодного для дальнейшей переработки на пигментный диоксид титана.

3. Показана энергетическая эффективность водородного восстановления по сравнению с восстановлением углеродом за счет восстановления только железа без восстановления титана до низших оксидов. Суммарные затраты энергии на восстановление железа из ильменита водородом при температуре 900°C в 2,25 раз

меньше затрат на протекание восстановления железа углеродом при температуре 1300°C и в 1.58 раз меньше, чем при температуре 900°C.

4. Предложена технологическая схема и набор технологического оборудования для комплексной ресурсосберегающей пирометаллургической технологии переработки ильменитового концентрата по двухстадийной схеме путем предварительного восстановления железа водородом при температуре 900°C в многопородовой печи и разделения продуктов восстановления в плазменной печи. По результатам работы получен патент на изобретение RU № 2826667 C1, от 07.03.2024 «Получение оксидов активных металлов и концентратов из комплексных и трудно перерабатываемых железосодержащих руд селективным восстановлением элементов».

Теоретическая значимость работы:

Выполнен термодинамический анализ преобразований в изолированной системе при металлизации ильменитового концентрата. Выявлены условия и последовательность изменений количества и состава продуктов восстановления в зависимости от количества восстановителя. Экспериментально изучена последовательность преобразований при твердофазной металлизации ильменитового концентрата. Определены начальный и конечный фазовый состав продуктов твердофазного восстановления железа из ильменитового концентрата. Определены условия твердофазного восстановления железа, при которых титан в продуктах металлизации остается в виде диоксида титана. Выявлено влияние состояния оксидной фазы на характер выделения металлической фазы. Выявлены условия жидкофазного разделения продуктов металлизации ильменитового концентрата после твердофазного восстановления железа водородом с получением мягкого железа и диоксида титана.

Методология и методы исследования.

Для решения поставленных задач использованы следующие методы исследования.

Образцы исходных материалов, продуктов восстановительного обжига и продуктов разделительной плавки заливали эпоксидной смолой, выдерживали около 10 минут в вакуумной камере (установка Struers citovac для обеспечения вакуума) с целью удаления воздуха в порах и трещинах. Полученные образцы шлифовали в установке Struers tegrapol-15 и аншлиф исследовали на оптическом микроскопе в отраженном свете. Микрорентгеноспектральный анализ образцов проводили с помощью электронного микроскопа JSM-6460LV, оборудованного энергодисперсионным детектором Oxford INCA X-max 80; рентгеноструктурный фазовый анализ образцов на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV, оснащенный рентгеновской трубкой с медным анодом и высокоскоростным детектором D-teX Ultra. Расшифровку дифрактограмм выполняли в программе PDXL с использованием базы кристаллографических данных PDF2 2009 года. Количественную оценку фазового состава производили с помощью приложения Rietveld Refinement.

Термодинамический расчёт условий твердофазного восстановления проведен с помощью программы TERRA с дополненной базой термодинамических данных. Эксперименты по твердофазному селективному восстановлению железа углеродом проводили в герметизированной печи сопротивления с графитовым нагревателем (печь Таммана). Температуру внутри печи измеряли с помощью вольфрам-рениевой термопары BP5/20. Эксперименты по твердофазному селективному восстановлению железа водородом с использованием газовой смеси Ar-H₂ с содержанием водорода 10 об. % проводили на установке термического анализа Netzsch STA 449F1 «Jupiter», а чистым водородом – в реакторе с проточной атмосферой многофункциональной печи сопротивления R.V. Automazione s.r.l. MM 6000.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты термодинамического моделирования восстановления элементов из ильменитового концентрата углеродом и водородом.

2. Результаты экспериментального исследования селективного твердофазного восстановления железа из ильменитового концентрата углеродом и водородом с получением продуктов – мягкого железа и концентрата диоксида титана.

3. Результаты исследования фазовых преобразований при селективном восстановлении железа из ильменитового концентрата углеродом и водородом.

4. Результаты исследования механизма восстановления железа из ильменитового концентрата в твердой фазе.

5. Практические рекомендации по технологии получения мягкого железа и концентрата диоксида титана из ильменитового концентрата с использованием водорода в качестве восстановителя.

Степень достоверности результатов.

Достоверность термодинамических и теоретических расчетов обеспечена использованием надежных справочных данных и современного программного обеспечения, соответствием сделанных на основе этих расчетов выводов и рекомендаций экспериментальным результатам. Достоверность экспериментальных результатов обусловлена применением современного оборудования при проведении высокотемпературных экспериментов; применением широко распространенных, разнообразных и апробированных методов исследования; высоким качеством и точностью исследовательского оборудования, применяемого при анализе экспериментальных результатов; соответствием полученных результатов данным других исследований.

Апробация работы и использование результатов.

По теме диссертации опубликовано 11 научных работ, в том числе 4 – в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, 2 – в изданиях, входящих в наукометрические базы Scopus, 5 статьи в других журналах и сборниках научных трудов, 1 патент на изобретение.

Результаты исследования доложены лично автором на российских и международных конференциях: «Современные проблемы электрометаллургии стали»

(Первоуральск, 2019 г., Аша 2024г.); «Промышленное производство и металлургия». Нижнетагильский технологический институт (филиал) УрФУ и АО «ЕВРАЗ НТМК» (Нижний Тагил, 2021 г.); 12-й и 13-й научных конференциях аспирантов и докторантов ЮУрГУ (Челябинск, 2020 г., 2021 г.); XII Международная научно-практическая конференция «Инновационные технологии и машиностроение». (Республика Казахстан, г. Темиртау, 2023 г.); 2-я Международная Конференция: «Качество стали 2024 – от руды до проката» (High Grade Steel – 2024). (Москва, 2024 г.).

Личный вклад автора.

Анализ литературного материала, постановка цели и задач. Планирование и проведение термодинамического моделирования и экспериментальных исследований по твердофазному селективному восстановлению железа из ильменитового концентрата. Исследование элементного и фазового составов, образующихся в результате восстановления металлических и неметаллических фаз. Выявление особенностей восстановления элементов из ильменитового концентрата при восстановлении углеродом и водородом. Обобщение результатов экспериментальных исследований и их обработка. Обсуждение полученных результатов совместно с научным руководителем, непосредственное участие в подготовке публикаций.

Связь диссертации с планами НИР.

Работа выполнена при финансовой поддержке научного проекта РФФИ № 20-38-90105/20.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных выводов. Диссертация изложена на 126 страницах, содержит 43 рисунка, 21 таблицу и список литературы из 121 наименований.

Глава 1. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ

Рациональная и комплексная переработка титансодержащего железорудного сырья была и остается одной из важных и сложных проблем металлургической промышленности ввиду широкого распространения этих руд в недрах земли и трудности их переработки по существующим технологиям металлургической промышленности. При использовании комплексной переработки руд практически любого месторождения можно создать надежную на длительную перспективу сырьевую базу одновременно для ряда отраслей промышленности – металлургической, химической, лакокрасочной и др. По прогнозам в 2020-х годах спрос на титансодержащее сырье в мире будет расти, в то время как увеличение производства данного сырья будет незначительным [1]. В результате в мире ожидается дефицит титансодержащего сырья.

Титансодержащие железные руды являются разновидностью рудного сырья сложного состава (комплексными рудами) вследствие присутствия в их составе помимо преобладающих соединений оксидов железа еще и оксидов титана. Так, в зависимости от отношения количества железа к диоксиду титана железотитановые руды и концентраты из них подразделяют на низкотитанистые с отношением Fe к TiO_2 больше 8, среднетитанистые отношение Fe к TiO_2 от 2 до 8, и высокотитанистые отношение Fe к TiO_2 меньше 2 [1]. В большинстве руд совместно с железом и титаном в виде катионов замещения присутствует еще и ванадий, что часто позволяет их отнести к богатым по содержанию этого элемента и стратегически важным для его извлечения. Ванадий в титансодержащем железорудном сырье содержится в рудных минералах в виде катиона V^{3+} , который может изоморфно замещать катионы Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ti^{4+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , и в минералах со структурой шпинели он характеризуется неограниченным изоморфизмом [2].

Таблица 1.1

Месторождения титансодержащих железных руд России [3].

Субъект РФ	Месторождение	Минеральный тип руды	Fe/TiO ₂
Мурманская обл.	Себляяр	Перовскит-титаномагнетитовый	1,0 – 1,5
Мурманская обл.	Гремяха Вырмес	Ильменит-титаномагнетитовый	2-3
Мурманская обл.	Ковдорское	Перовскит-титаномагнетитовый	5 - 20
Мурманская обл.	Цагинское	Ильменит-титаномагнетитовый	4-6
Мурманская обл.	Салмагорское	Перовскит-титаномагнетитовый	1 - 3
Мурманская обл.	Вуориярви	Перовскит-титаномагнетитовый	1,5 – 4,0
Мурманская обл.	Ельтозерское	Ильменит-титаномагнетитовый	2 - 3
Респ. Калерия	Пудожгорское	Собственно титаномагнетитовый	3,5
Мурманская обл.	Африканда	Перовскит-титаномагнетитовый	1 - 5
Свердловская обл.	Гусевогорское	Собственно титаномагнетитовый	10 - 13
Свердловская обл.	Качканарское	Собственно титаномагнетитовый	10 - 13
Свердловская обл.	Висимское	Собственно титаномагнетитовый	15 - 20
Свердловская обл.	Волковское	Собственно титаномагнетитовый	н.д.
Свердловская обл.	Первоуральское	Собственно титаномагнетитовый	6 - 13
Челябинская обл.	Медведевское	Ильменит-титаномагнетитовый	3
Челябинская обл.	Копанское	Ильменит-титаномагнетитовый	3 - 4
Челябинская обл.	Маткальское	Ильменит-титаномагнетитовый	3 - 4
Челябинская обл.	Суроямское	Апатит-титаномагнетитовый	10
Красноярский кр.	Гулинское	Перовскит-титаномагнетитовый	4 - 5
Красноярский кр.	Кугда	Перовскит-титаномагнетитовый	7 - 8
Красноярский кр.	Бор-Юрях	Перовскит-титаномагнетитовый	5 - 8
Алтайский край	Харловское	Ильменит-титаномагнетитовый	2,5 – 3,0
Кемеровская обл.	Большая Куль-Тайга	Ильменит-титаномагнетитовый	2,5 – 3,0
Кемеровская обл.	Патынское	Ильменит-титаномагнетитовый	3,5
Красноярский кр.	Лысанское	Ильменит-титаномагнетитовый	1 - 3
Иркутская обл.	Мало-Тагульское	Ильменит-титаномагнетитовый	3,5 – 5,0
Иркутская обл.	Кизирское	Ильменит-титаномагнетитовый	2 - 4
Иркутская обл.	Хаактыг-Ой	Ильменит-титаномагнетитовый	4,3
Иркутская обл.	Жидойское	Апатит-перовскит титаномагнетитовый	н.д.
Респ. Бурятия	Арсентьевское	Ильменит-титаномагнетитовый	3,0 – 3,5
Респ. Бурятия	Слюдинское	Титаномагнетит-ильменитовый	2,0 – 2,5
Респ. Бурятия	Витимконское	Титаномагнетит-ильменитовый	2 - 3
Забайкальский кр.	Чинейское	Ильменит-титаномагнетитовый	6
Забайкальский кр.	Кручининское	Ильменит-титаномагнетитовый	2,5
Хабаровский кр.	Джугджурского	Апатит-ильменит- титаномагнетитовый	2 - 4

Наиболее распространенными рудными минералами, встречающимися в титаносодержащем железорудном сырье, являются титаномагнетит ($[\text{Fe},\text{Ti}]_3\text{O}_4$) и ильменит ($\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$). Данные минералы могут встречаться в рудах отдельно, однако довольно часто встречаются рудные месторождения, содержащие оба минерала (таблица 1.1). Как правило, данные руды подвергаются обогащению, при этом преследуется не только отделение пустой породы в хвосты, но и выделение двух концентратов – ильменитового и титаномагнетитового (железо-ванадиевого).

1.1. Обогащение титаносодержащего железорудного сырья

Обогащение титаносодержащего железорудного сырья проводится не только с целью отделения хвостов пустой породы, но и для выделения полезных рудных концентратов – титаномагнетитового и ильменитового. Возможность обогащения определяется размером зерен рудных минералов, величиной вкрапленности рудных минералов титаномагнетита и ильменита (взаимного прорастания минералов друг в друге). В зависимости от минералогического состава титаносодержащее железорудное сырье могут обогащать методами магнитной сепарации и комбинированными методами.

Операцией, предшествующей обогащению, является механическое дробление и измельчение руд с получением частиц требуемого размера в зависимости от размера рудных минералов конкретного месторождения. В большинстве руд, содержащих минералы титаномагнетита и ильменита, наблюдается вкрапления ильменита в титаномагнетите, которые в некоторых случаях имеют толщину менее 0,01 мм. При таком размере частиц механическое дробление и обогащение не позволяют полностью разделить рудные компоненты на два концентрата, и в титаномагнетитовом концентрате обязательно присутствует небольшое количество ильменита, а в ильменитовом наблюдается титаномагнетит. В связи с этим для наилучшего разделения рудных минералов при измельчении стараются достичь размера частиц менее 0,074 мм. В связи с этим концентраты, получаемые из ти-

тансодержащего железорудного сырья достаточно дисперсны и требуют окускования при их дальнейшем переделе по существующим технологиям переработки.

Методы магнитной сепарации применяют при обогащении титансодержащих железных руд, в которых содержится магнитный минерал титаномагнетит, например, в рудах Качканарского месторождения титаномагнетитов. При наличии в руде ильменита используют комбинированные методы обогащения с использованием в дополнение к магнитной сепарации либо гравитационного, либо флотационного обогащения [4, 5].

При обогащении измельченную руду подают на магнитные сепараторы со слабым полем, где путем многократных перечистных операций в водной среде выделяют титаномагнетитовый концентрат, а немагнитная часть руды, состоящая из ильменита и пустой породы, отправляется на следующую стадию обогащения. На второй стадии обогащения хвосты магнитной сепарации поступают на флотацию или на быстроходные концентрационные столы гравитационного обогащения. Стоит отметить, что применение флотационного метода обеспечивает более высокое извлечение в концентрат диоксида титана по сравнению с гравитационным обогащением. При обогащении руд кусинского месторождения внедрение флотационного обогащения позволило увеличить извлечение диоксида титана в концентрат с 46 до 75 % [3]. Перед смешиванием с флотореактентами пульпа направляется на гидросепараторы или гидроциклоны, где происходит удаление шламов. В качестве флотореагентов для извлечения ильменита используют жирные или смоляные кислоты. Полученные концентраты направляют в сгустители для обезвоживания и на вакуум-фильтры [4, 6].

Вследствие особенностей рудного сырья по минералогическому составу пустой породы и размеру вкраплений ильменита в титаномагнетите технология обогащения может существенно отличаться. Несмотря на достаточно большое количество ранее выполненных работ по обогащению титансодержащего железорудного сырья и в настоящее время учеными из Томского политехнического университета, Всероссийского научно-исследовательского института минерального сырья им. Н.М. Федоровского, Магнитогорского государственного техниче-

ского университета им. Г.И. Носова продолжают работы по повышению эффективности обогащения путем усовершенствования или использования новых режимов магнитной сепарации, новых видов флотореагентов и новых схем гравитационного обогащения [7 – 13].

1.2. Переработка титансодержащего железорудного сырья

Как отмечалось ранее, переработка титансодержащего железорудного сырья варьируется в зависимости от химического и минералогического состава. Так как получаемые из данного сырья титаномагнетитовый и ильменитовый концентраты существенно отличаются по количеству диоксида титана в своем составе целевые продукты, получаемые из этих концентратов, также отличаются. Переработка титаномагнетитовых концентратов ввиду малого количества диоксида титана нацелена на извлечение железа и ванадия и ведется в основном пирометаллургическими методами, при этом незначительным содержанием титана пренебрегают, в результате чего титан безвозвратно теряется со шлаком. Переработка ильменитовых концентратов нацелена главным образом на извлечение титана, а присутствующие в концентрате ценные железо и ванадий могут не извлекаться в зависимости от используемой технологии переработки. Технологический процесс переработки ильменитовых концентратов может быть реализован с использованием гидрометаллургических, пирометаллургических и комбинированных схем. Комбинированные схемы при этом нацелены на комплексное использование минерального сырья, то есть извлечение железа, ванадия и титана.

1.2.1. Схема «доменная печь – кислородный конвертер»

Использование низкотитанистых концентратов (титаномагнетитовых) вследствие малого количества диоксида титана в их составе реализовано путем переработки в агрегатах интегрированного металлургического завода. Данная технология переработки титаномагнетитовых концентратов осуществляется по схеме «доменная печь – кислородный конвертер» (рисунок 1.1), которая реализо-

вана на Нижнетагильском металлургическом комбинате, г. Нижний Тагил, Свердловская область, Россия, и Panzhihua Iron and Steel Group, Китай. Данная схема позволяет перерабатывать титаномагнетитовые концентраты с получением стали и ванадиевого шлака.

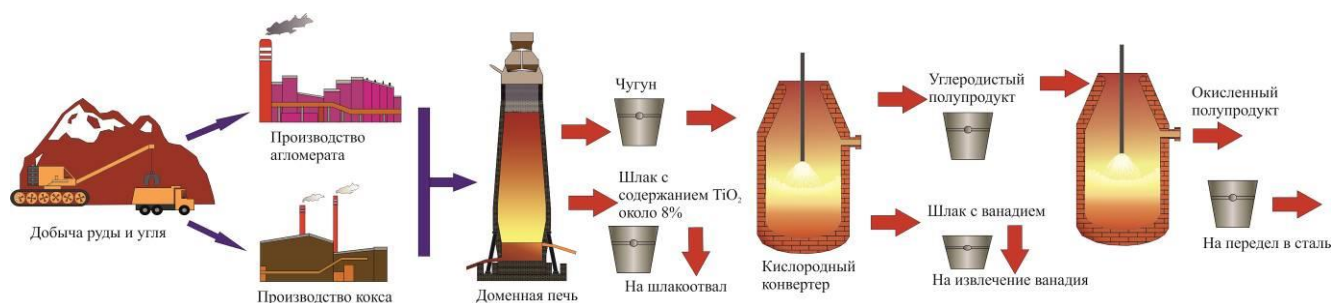


Рис. 1.1. Схема переработки «доменная печь – кислородный конвертер».

Работы по исследованию возможности переработки титансодержащего железорудного сырья в доменной печи начались в начале прошлого века [14]. В результате проведенных опытных работ и промышленной переработки титаномагнетитовых концентратов была освоена плавка концентратов, из которых получали шлаки с содержанием 7–8 % TiO_2 [15]. Содержание TiO_2 в титансодержащем железорудном сырье жестко ограничивает их использование в виду получения тугоплавких шлаков и образования тугоплавких карбонитридов титана. Избыток TiO_2 в шлаке приводит к восстановлению титана и образованию его карбидов и карбонитридов. Карбиды и карбонитриды титана имеют высокую температуру плавления и практически не растворимы в чугуне и шлаке, что приводит к гетерогенности расплава и последующим проблемам с выпуском шлака и металла из печи. При выпуске металла и шлака из печи карбиды и карбонитриды кристаллизуются на летке, приводя к её зарастанию. В настоящее время доменным процессом на НТМК ведут переработку титаномагнетитов с содержанием диоксида титана 2,5 %, получая в итоге до 11 % TiO_2 в шлаке, а при вовлечении концентрата, полученного из руд Гусевогорского месторождения (3,41 масс. % TiO_2 в концентрате) до 14,8 масс. % TiO_2 в шлаке [16]. В Китае добились более высокой отметки в 25 % по содержанию TiO_2 в доменном шлаке при его содержании около 13 % в концентрате [17, 18].

Стоит отметить, что по технологической схеме «доменная печь – кислородный конвертер» извлекаются только железо и ванадий, а титан теряется со шлаком. Таким образом, тенденция развития данной технологии с увеличением количества диоксида титана в железорудном сырье и доменном шлаке соответственно приводит к безвозвратной потере все большего количества титана.

С учетом тугоплавкости доменных шлаков, наличия большого количества кокса (углеродсодержащего материала), способствующего образованию карбидов титана, и безвозвратной потере титана при доменной плавке, переработка титаносодержащего сырья в доменной печи может быть рациональна только при уменьшении содержания или отсутствии диоксида титана.

1.2.2. Рудотермическая электроплавка – процесс «Sorel»

Еще одним пирометаллургическим способом переработки титаносодержащего железорудного сырья является рудотермическая электроплавка или процесс «Sorel», рисунок 1.2. Данный способ используется для переработки ильменитовых концентратов с получением ванадиевого чугуна и высокотитанистого шлака с содержанием 70–85 масс. % TiO_2 . Данный способ получения высокотитанистого шлака применяется в России, Канаде и Южной Африке [19].

Процесс «Sorel» осуществляется в закрытых рудовосстановительных печах мощностью от 5 до 20 МВт при температуре 1650...1700 °С. В результате плавки большая часть железа восстанавливается и переходит в металл в виде чугуна, а оксиды титана вместе с остатками оксида железа и примесными оксидами формируют шлак. Последний в дальнейшем используется для производства металлического титана или пигментного диоксида титана. В качестве восстановителя используют антрацит с зольностью менее 11 % и крупностью около 8 мм [20]. Разделение титана и железа основано на большом различии в сродстве к кислороду у железа и титана, однако во время плавки происходит частичное восстановление титана до низших оксидов, а также до металла, в результате в металл может переходить до 2 % титана от его общего количества в концентрате [21]. В результате

электроплавки в чугун переходит 96...97 % железа, 45,0...48 % ванадия [21]. Футеровка печи выполнена магнезитовыми огнеупорами, для защиты которых от быстрого разъедания шлаком наращивают гарнисаж. Технология выплавки очень чувствительна к содержанию углерода в шихте. Недостаток углерода приводит к увеличению доли оксида железа в шлаке, а его избыток приводит к повышенному образованию тугоплавких карбидов и карбонитридов титана. Количество углерода в шихту вводят с учетом расчета на получение жидкотекучего шлака с содержанием 3 - 10 масс. % FeO и отношением Ti_2O_3 к TiO_2 – 1 / 1,2 [22]. Выплавить шлаки с меньшим содержанием оксида железа сложно ввиду наличия тугоплавких карбидов и карбонитридов титана, а расплавление таких шлаков возможно при добавлении флюсующих добавок (CaO , MgO , Al_2O_3).

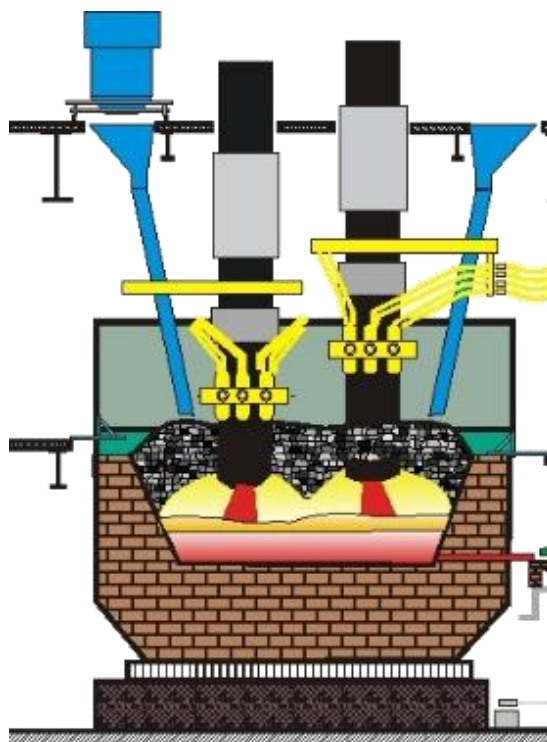


Рис. 1.2. Рудотермическая печь

для переработки ильменитовых концентратов по технологии «Sorel».

В Российской Федерации высокотитанистые шлаки, полученные путем плавки в рудотермической печи, используют для получения титановой губки или металлического титана. Данный способ - дорогостоящий и энергозатратный вследствие образования тугоплавких шлаков и неизбежного частичного восста-

новления титана, он используется только в районах с дешевой электрической энергией [23]. В работах [24, 25] было отмечено, что высокая электронная проводимость титановых шлаков препятствует погружению электродов в шлаковый расплав и приводит к дуговому режиму плавки, при котором затрудняется прогрев шлака. Для работы с такими шлаками можно использовать плазменные печи, что позволяет вести технологический процесс в защитной атмосфере плазмообразующего газа без контакта с электродами и высокой эффективностью прогрева шлака [26].

1.2.3. Двухстадийная технология переработки

Вследствие высоких затрат электрической энергии при переработке титаносодержащего железорудного сырья в рудотермической печи по технологии «Sorel» стали развиваться способы, позволяющие перерабатывать титаносодержащее железорудное сырье по более энергосберегающим технологиям. Снижение затрат электрической энергии достигается путем выноса восстановительных процессов в отдельный агрегат для проведения твердофазной металлизации с использованием дешевых видов восстановителей и топлива, а в дуговой печи осуществляется только разделение продуктов металлизации. Исследования по оценке возможности использования металлизированной шихты в рудотермической печи показали, что введение металлизированной шихты (степень металлизации около 70 %) повышает производительность на 60 – 70 %, а при использовании физического тепла металлизированной шихты (температура около 700 °С) еще на 60 %. Таким образом, снижение расхода электрической энергии при использовании металлизированной шихты на 1 тонну высокотитанистого шлака составляет примерно 35 %, а с внесением физического тепла дополнительно еще на 20 % [27].

Институтом металлургии им. А.А. Байкова были выполнены испытания металлургической переработки концентратов, полученных из руд Чинейского месторождения, в результате которых была предложена технология двухстадийной пирометаллургической переработки с извлечением железа, титана и ванадия [28,

29]. Технология переработки включает предварительное восстановление железа углеродом во вращающейся трубчатой печи с достижением степени металлизации железа выше 90–93 % и разделение горячего металлизированного концентрата в рудотермической печи с получением ванадиевого чугуна и титанистого шлака. Эта технология была рекомендована и для других высокотитанистых концентратов.

Также существуют и другие варианты двухстадийной технологии переработки, где вместо трубчатой печи в качестве восстановительного агрегата предполагалась печь шахтного типа [30]. Суть этой технологии заключается в восстановительном обжиге титаномагнетитовых окатышей с использованием газообразных восстановителей и последующей загрузке нагретого металлизированного продукта в плавильный агрегат для разделения на металлическую и оксидную фазы. Полученный металл отправляли на передел в качественную сталь, а шлак – на получение пентаоксида ванадия и диоксида титана.

Данное направление переработки титансодержащего железорудного сырья развивается и в настоящее время. В работах Асанова А.В. исследовалась возможность селективного восстановления железа и ванадия углеродом из ильменит-титаномагнетитовой руды медведевского месторождения и концентратов железо-ванадиевого и ильменитового, выделяемых из этой руды [31-34]. В данных работах особое внимание уделено механизму и условиям селективного восстановления железа в твердой фазе, а также определены условия жидкофазного разделения продуктов восстановления. Показано, что переработка железо-ванадиевых и ильменитовых концентратов из ильменит-титаномагнетитовой руды медведевского месторождения может быть реализована с получением ванадиевого чугуна и титанистого шлака с содержанием 60...80 % TiO_2 .

Однако, несмотря на снижение температуры процесса в восстановительных агрегатах по сравнению с рудотермической плавкой, при протекании и этого процесса помимо восстановления железа и ванадия восстанавливается еще и титан до низших оксидов.

1.2.4. Технологии прямого получения железа

Известны способы прямого получения железа из титансодержащих железорудных концентратов, основанные на использовании обжигмагнитного или жидкофазного способов разделения.

Сущность обжигмагнитного процесса заключается в предварительном восстановлении железа в трубчатой вращающейся печи и последующего разделения металлической и оксидной фаз методами магнитной сепарации [35]. Для улучшения условий разделения продуктов восстановления рекомендуется увеличение размера частиц металлической фазы. С этой целью широко используется метод введения в шихту соды или плавикового шпата, что приводит к снижению температуры размягчения оксидной фазы, а также способствует интенсификации восстановительных процессов.

Существуют способы укрупнения частиц металлической фазы за счет проведения процесса восстановления с сложным температурным режимом [36]. Показано, что максимальное извлечение железа 50...55 % наблюдалось при изотермической выдержке при температуре 1000 °С в течении 40 минут и последующим повышением температуры до 1400 °С. Вследствие достаточно низкой степени извлечения железа и необходимости его доизвлечения данные методы не получили промышленного применения.

Долгое время компания «Kobe Steel» пыталась освоить технологию переработки железотитановых руд в кольцевой печи с вращающимся подом – процесс Ironmaking Technology mark 3 (ITmk3) с получением чугуна в виде наггетсов и шлака, пригодного для извлечения титана и ванадия по гидрометаллургическим схемам [37, 38]. В работах Панишева Н. В. с соавторами [39, 40] описывается возможность переработки железотитановых руд по технологии ITmk3. Возможность переработки заключается в разбавлении оксидной фазы и подборе состава шлака, близкого к составу шлака доменного процесса, с целью получения жидкоподвижного оксидного расплава при температурах процесса. Разбавленный шлак, являющийся попутным продуктом, который невозможно экономически эффективно

переработать с целью получения высокотитанистого продукта, а его использование ограничивается технологиями утилизации доменных шлаков.

1.2.4. Гидрометаллургические способы переработки титансодержащего железорудного сырья

Существует два промышленных способа получения диоксида титана – сернокислотный и хлоридный [41]. Производство диоксида титана хлоридным способом преобладает над сернокислотным и продолжает расти ввиду более высоких показателей загрязнения окружающей среды вторым [21].

Сернокислотный способ. Сернокислотный способ используется для переработки ильменитовых концентратов с целью получения пигментного диоксида титана и осуществляется по сложной незамкнутой многостадийной схеме. К недостаткам способа относится высокая себестоимость, сложность и опасность работы с концентрированной кислотой, высокая экологическая нагрузка и длительность технологического цикла. Технология производства диоксида титана по сернокислотной схеме [21] состоит из следующих технологических этапов:

- 1 – разложение концентрата серной кислотой;
- 2 – очистка растворов от железа;
- 3 – гидролитическое выделение метатитановой кислоты из сернокислотного раствора;
- 4 – прокаливание осадка с получением диоксида титана.

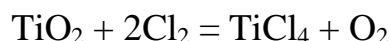
Для переработки по сернокислотному способу к ильменитовому концентрату предъявляются высокие требования по чистоте концентрата. Содержание TiO_2 в концентрате должно быть не менее 45 %. Разложение концентрата проводят концентрированной 92...95 %-ной серной кислотой в стальных реакторах. После нагрева кислоты с ильменитовым концентратом до 125...135 °С интенсивно начинает протекать экзотермическая реакция с повышением температуры до 180...200 °С. В результате протекания реакции образуются соединения $TiOSO_4$ и $FeSO_4$. Степень вскрытия ильменита составляет 94...97 %. Затем полученные

продукты выщелачивают водой [42]. Из полученного раствора нерастворимые примеси осаждают с использованием коагулянтов, а Fe^{3+} восстанавливают до Fe^{2+} с использованием железной стружки. Затем из раствора кристаллизуют железный купорос при температуре $-5\text{ }^\circ\text{C}$, получая раствор с содержанием TiO_2 140...150 г/л. После очистки от железа раствор метатитановой кислоты подвергают гидролизу. Получаемый осадок в результате гидролиза прокачивают в барабанных печах при максимальных температурах 850...1000 $^\circ\text{C}$ в зависимости от назначения получаемого диоксида титана.

Хлоридный способ. Использование ильменитовых концентратов для получения диоксида титана не получило промышленного развития ввиду повышенного удельного расхода хлора и отсутствия рациональной схемы переработки побочных продуктов хлорирования [43]. Лучшим сырьем для получения диоксида титана хлоридным способом является природный рутиловый концентрат, однако его запасы ограничены, и для производства по данной технологии используют высокотитанистые шлаки, полученные пирометаллургическими способами, технологии получения которых были описаны ранее. Технология получения диоксида титана по хлоридной технологии представляет собой последовательность трех технологических этапов:

- 1 – хлорирование;
- 2 – конденсация парогазовой смеси;
- 3 – разделение, очистка и переработка продуктов конденсации.

Этап хлорирования заключается в переводе диоксида титана, содержащегося в шихте, в газообразную форму в виде тетрахлорида титана по реакции:



С целью интенсификации операции хлорирования технологический процесс ведут с использованием углерода. Роль углерода при этом сводится не только к связыванию кислорода в молекулу CO_2 , но и в качестве сорбента для хлора, который после адсорбции переходит в более активное атомарное состояние [21]. При хлорировании менее прочные оксиды активных металлов относительно TiO_2 хлорируются полностью, а более прочные, например, SiO_2 или Al_2O_3 частично или во-

обще не хлорируются. Для хлорирования титанового сырья в зависимости от состава и дисперсности применяют три способа хлорирования: 1 – хлорирование брикетированной шихты; 2 – хлорирование в солевом расплаве; 3 – хлорирование в кипящем слое. Хлорирование в солевом расплаве обладает существенными технологическими преимуществами перед хлорированием брикетированной шихты в шахтных агрегатах и хлорировании в кипящем слое за счет отсутствия сложных подготовительных операций, возможности хлорирования титановой шихты с повышенным содержанием оксидов щелочных и щелочноземельных металлов, более безопасного производства за счет преобладания в газах CO_2 , и возможности использования агрегатов большой мощности (более 100 т TiCl_4 /сут.) [41].

После этапа хлорирования компоненты парогазовой смеси разделяют конденсацией при различной температуре. Вследствие гигроскопичности и склонности к гидролизу хлоридов парогазовой смеси процесс ведут в герметичных агрегатах [42]. В промышленности опробованы различные схемы конденсации (раздельная, совместная, комбинированная), наиболее распространенной из которых является раздельная схема [45]. Схема конденсации парогазовой смеси состоит из:

- пылевых камер и рукавных фильтров, в которых происходит очистка от твердых частиц хлоридов титана, при прохождении которой температура смеси снижается с 600 °С до 180 °С;
- оросительных конденсаторов, где орошением охлажденным до –10 °С тетрахлоридом титана конденсируют TiCl_4 и SiCl_4 , после чего парогазовая смесь имеет температуру 50 °С;
- трубчатого холодильника, где происходит охлаждение парогазовой смеси до 0 °С;
- санитарного скруббера, где происходит улавливание хлора, фосгена, хлорводорода, после чего остаточный газ выбрасывается в атмосферу.

Таким образом, сквозное извлечение титана из высокотитанистого шлака в жидкий тетрахлорид титана составляет 92...93 %.

Получаемый при конденсации жидкий тетрахлорид титана является техническим, который очищают для получения чистого тетрахлорида титана. Ввиду близости точек кипения $TiCl_4$ и $VOCl_3$ очистка в ректификационных колонах данных соединений затруднена. В связи с этим в первую очередь проводят восстановление $VOCl_3$ медным или алюминиевым порошком до $VOCl_2$, которое имеет малую растворимость в титане. Получаемый осадок отправляется на извлечение ванадия. Затем в ректификационных колонах проводят отчистку от остальных примесей, сначала от легколетучих $SiCl_4$, HCl , CS_2 , а затем от высококипящих хлоридов и оксихлоридов титана. Сквозное извлечение титана из технического тетрахлорида титана в чистый тетрахлорид составляет около 96 %.

1.3. Использование водорода для селективного восстановления железа

Металлургия железа исторически базировалась на использовании углерода в качестве восстановителя железа из руды – сначала в виде древесного угля, затем каменного угля и кокса, а в последнее время еще и углеводородов. Это обусловлено, прежде всего, тем, что углерод является химическим элементом, содержащимся в концентрированном виде в этих распространенных и относительно доступных материалах, обладающим к тому же возрастающей способностью восстанавливать железо из оксидов при нагревании материалов. Развитие технологии использования углерода в восстановительных процессах сводилось к увеличению производительности восстановительных агрегатов за счет увеличения интенсивности дутья, что привело к повышению температуры процесса и как следствие привело к неизбежному растворению углерода в продукте восстановления с получением не железа, а чугуна, являющегося конструкционным материалом с ограниченной областью применения вследствие его физико-механических свойств [46]. Современные доменные печи невозможно представить без использования кокса по причине выполнения им не только функции восстановителя, но и других физико-химических функций, например, разрыхления столба шихты для обеспечения газопроницаемости [47]. В целях снижения расхода дорогостоящего каче-

ственного кокса предпринимаются попытки его замены другими менее дефицитными углеродсодержащими материалами – коксовым орешком, пылеугольного топлива, а также метана и водорода [48 - 53]. Частичная замена кокса водородом возможна и в некоторых случаях даже оказывает положительный эффект на доменную плавку [54-57], однако полная замена кокса на сегодняшний день не осуществима. Из получаемого в результате доменной плавки чугуна после удаления углерода до содержания менее 2,14 % (масс.) в кислородном конвертере получают сталь – продукт, которому в зависимости от концентрации и формы присутствия углерода, а также от наличия других элементов можно придать очень широкий спектр физико-механических свойств. Это является причиной широчайшего использования сталей в качестве основного конструкционного материала на современном этапе развития цивилизации.

На сегодняшний день среди ученых обсуждается перспектива декарбонизации металлургического производства путем перехода на водородные технологии [58 - 63]. Мировой тренд формируется на базе Парижского соглашения по климату, в частности снижения выбросов парниковых газов, в результате которого в июне 2020 г. Правительством Российской Федерации была утверждена энергетическая стратегия России на период до 2035 г. [64]. В результате 12 октября 2020 года правительство России приняло план мероприятий «Развитие водородной энергетики в Российской Федерации до 2024 года» [65, 66]. Согласно электронной теории восстановления, разрабатываемой на кафедре пирометаллургических и литейных технологий ЮУрГУ (НИУ), восстановление железа и водородом и углеродом из богатых моноруд должно приводить к образованию сплошной корочки металла, препятствующей дальнейшему протеканию процесса [67]. В ходе доменной плавки в результате науглероживания железа происходит снижение температуры плавления металла и его расплавление, что способствует дальнейшему продолжению процесса восстановления, тогда как при восстановлении водородом образуется безуглеродистое железо, для расплавления которого требуются более высокие температуры. Для достижения высокой степени металлизации таких руд водородом требуется тонкий помол рудного зерна, что существен-

но увеличивает реакционную поверхность и способствует распространению процесса восстановления в глубь рудного зерна. В работах [68, 69] показано, что в комплексных рудах при восстановлении железа корочка металла, препятствующая процессу восстановления, не образуется, что позволяет относительно эффективно использовать водород в качестве восстановителя.

Процесс восстановления металлов водородсодержащими газами из богатых руд как перспектива замены углерода изучался в работах [70-77], однако процессы восстановления металлов из комплексных руд, какими является титаносодержащее железорудное сырье, мало изучены, хотя извлечение металлов из них имеет ряд преимуществ: возможность восстанавливать металлы без растворения в них углерода; возможность селективного восстановления металлов, что позволит извлекать необходимые элементы из руды, не извлекая при этом вредные примеси за счет различия термодинамических температур начала протекания химических реакций; восстановление металлов без образования карбидов, что является актуальной темой для извлечения карбидообразующих элементов. В настоящее время активно ведутся работы по селективному восстановлению железа водородом из железомарганцевых [78-80], железоникелевых [81-83], ильменитовых [84-89] руд и концентратов. Благодаря высокой скорости протекания реакции восстановления водородом при относительно низких температурах процесс селективного восстановления ведут в твердой фазе, а затем производят разделение продуктов восстановления. В работах [84-89], посвященных восстановлению железа из ильменита, рассматриваются вопросы кинетики, на основании полученных данных предлагается механизм процесса восстановления. Предлагаемый в работах механизм строится на устаревших представлениях об атомно-молекулярной структуре вещества и заключается в диффузии водорода вглубь зерна ильменита, где происходит акт химической реакции, а затем отвода продукта реакции паров воды. Однако стоит отметить, что растворение водорода в кристаллической решетке оксида невозможно без его окисления, а диффузия водорода в виде газа по порам в зерне ильменита затруднена. В работе [89] предлагается использовать во-

дород для получения воды путем восстановления железа из ильменита, содержащегося в породах Луны.

1.4. Заключение по главе 1

Несмотря на широкое распространение титансодержащего железорудного сырья в Российской Федерации, вследствие отсутствия технологий рациональной комплексной переработки данных руд наблюдается дефицит сырья для производства продукции из титана – пигментного диоксида титана и металлического титана. Получаемые в результате обогащения концентраты в зависимости от содержания TiO_2 перерабатывают по различным технологиям. Наиболее важное значение для титановой промышленности имеют высокотитанистые (ильменитовые) концентраты, которые используют для получения высокотитанистого шлака и попутного получения ванадиевого чугуна или для получения диоксида титана сернокислотным способом. Переработка по технологии «Sorel» позволяет получать высокотитанистый шлак и попутно ванадиевый чугун, однако в целях экономии электрической энергии и предотвращения образования тугоплавких оксикарбонитридов титана оставляют в шлаке до 10 масс. % железа для получения жидкоподвижного шлака, что существенно сказывается на извлечение железа, а также технологические показатели последующей переработки шлака по хлоридной технологии.

Исследования по использованию металлизированного ильменитового концентрата показали возможность более энергоэффективного разделения продуктов восстановления на металлическую и оксидную фазы. В связи с этим становятся актуальными вопросы определения условий для селективного восстановления железа из ильменитового концентрата при использовании традиционного восстановителя – углерода, или водорода, использование которого часто обсуждается в настоящее время научным сообществом. Кроме того, в литературе отсутствует сравнение результатов селективного восстановления железа из ильменитового концентрата углеродом и водородом.

В связи с этим, целью работы является определение условий селективного восстановления железа из ильменитового концентрата при использовании углерода и водорода с последующим разделением продуктов восстановления на железо и концентрат оксидов титана.

Для достижения цели работы требуется решить следующие задачи:

1. Методами термодинамического моделирования и экспериментальных исследований определить условия для селективного восстановления железа из ильменита углеродом и водородом без восстановления титана до низших оксидов и ванадия.

2. Исследовать механизм селективного восстановления железа в кристаллической решетке ильменита при различных условиях.

3. Исследовать последовательность фазовых преобразований при восстановительном обжиге ильменитового концентрата и использовании углерода и водорода в качестве восстановителя.

4. Разделить продукты восстановительного обжига на металл и концентрат оксидов титана.

5. Разработать основы технологии переработки ильменитовых концентратов с целью получения востребованных металла и концентрата оксидов титана.

Глава 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В ИЛЬМЕНИТОВОМ КОНЦЕНТРАТЕ УГЛЕРОДОМ И ВОДОРОДОМ

Ильменитовые руды и концентраты из них являются, несомненно, перспективным сырьевым материалом для металлургической промышленности, содержащим ценные элементы железа, титан и ванадий. Предварительное селективное восстановление железа с получением оксидного остатка в виде концентрата диоксида титана с оксидами ванадия имеет важное практическое значение, а выявление условий селективного восстановления в ильмените только железа с образованием металла и сохранением титана и ванадия в оксидной фазе является важной научной составляющей этой задачи.

Наиболее используемым способом оценки направления протекания химических реакции в металлургических процессах является термодинамический анализ. В большинстве случаев термодинамические расчеты металлургических систем сводятся к анализу протекания химической реакции по зависимости изменения энергии Гиббса. Данный способ предполагает выбор наиболее вероятной реакции по значению $\Delta G(T)$ из всех возможных реакций. В сложных системах, которыми являются руды и концентраты, данный расчет трудоемкий, длительный, а в некоторых случаях невыполнимый ввиду большого количества компонентов. При расчете сложных систем наиболее рационально использование программных комплексов на ЭВМ.

Определение условий восстановления металлов из ильменитового концентрата и расчета равновесных концентраций многокомпонентных систем при заданных термодинамических параметрах проводили с использованием программного комплекса TERRA, который был разработан в МГТУ им. Баумана и адаптирован для расчетов металлургических систем Институтом металлургии УрО РАН [90, 91]. Программный комплекс TERRA позволяет производить термодинамический расчет изолированной системы, основанный главным образом на использо-

вании второго закона термодинамики – стремлении изолированной системы к максимуму энтропии.

2.1 Методика термодинамического моделирования восстановления металлов из ильменита

При проведении термодинамического расчета использовали базу данных ИКС «TERRA», дополненную термодинамическими характеристиками индивидуальных веществ из справочников [92-94]. В таблице 2.1 представлен состав ильменитового концентрата, средний состав которого использовали при проведении расчета.

Таблица 2.1

Химический состав ильменитового концентрата, масс. %.

Компонент	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	V ₂ O ₅
Содержание	45,0...47,0	14,0...18,0	33,0 ...36,0	0,600	<01,00	<0,300
Среднее	46,20	16,45	34,20	0,420	0,890	0,240

Основным минералом в ильменитовом концентрате является ильменит (FeO·TiO₂) (рисунок 2.1). Ввиду низкого содержания примесей методом рентгенофазового анализа не удастся выделить другие фазы помимо ильменита. При этом на картах распределения элементов в ильменитовом концентрате (рисунок 2.2) наблюдаются вкрапленные фазы титаномагнетита, что свидетельствует о неполноте разделения титаномагнетитового и ильменитового концентратов. Так же в концентрате присутствуют частички пустой породы, которые состоят из раствора оксидов кальция, кремния и магния.

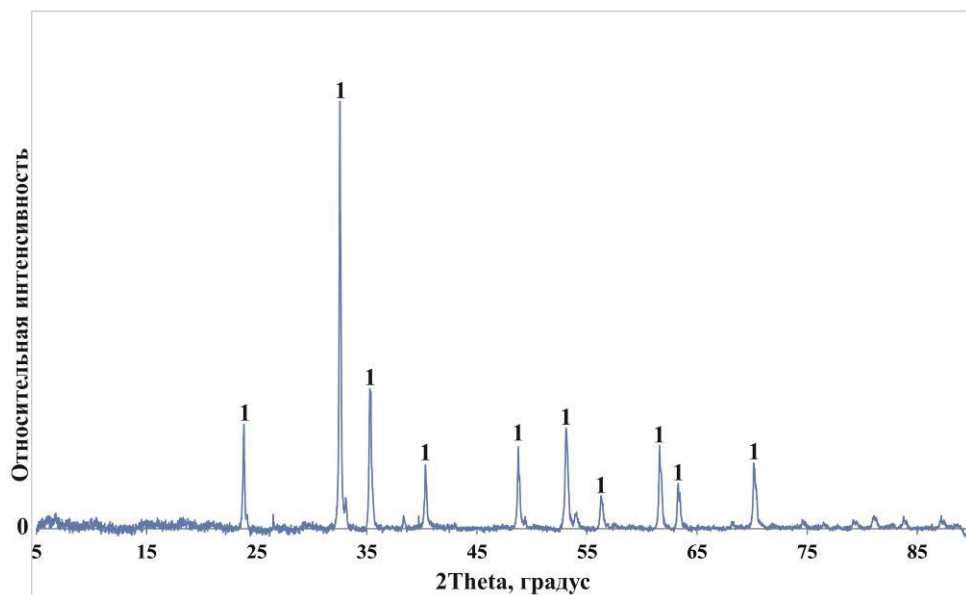


Рис. 2.1. Дифрактограмма ильменитового концентрата.

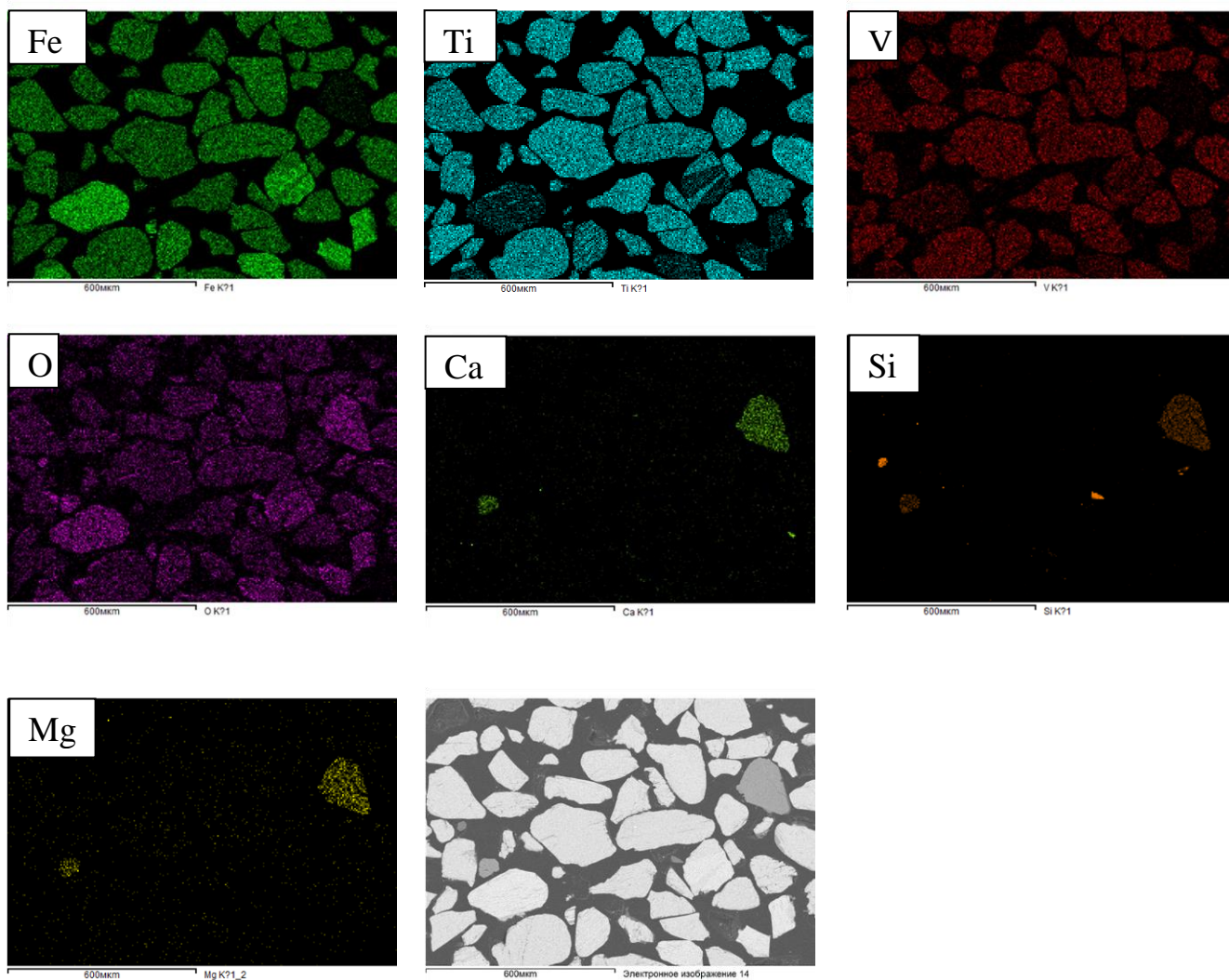
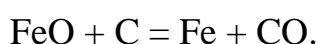
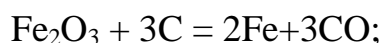


Рис. 2.2. Карты распределения элементов в ильменитовом концентрате.

2.1.1. Методика термодинамического моделирования карботермического восстановления металлов из ильменита

При моделировании карботермического восстановления металлов из ильменита в изолированной системе задавали химический состав ильменитового концентрата, который не изменялся при проведении каждого из циклов расчета. Циклы расчета учитывали изменение количества углерода, который задавали в систему количеством, равным стехиометрическому значению на восстановление только железа или с избытком 10, 20, 30 и 100 масс. % от массы стехиометрического значения. Избыток углерода задавали для изучения равновесного состава восстановительной газовой смеси, в частности отношения CO_2 / CO , и оценки ее влияния на равновесные концентрации компонентов системы при восстановлении металлов из ильменита. При наличии в системе избыточного количества углерода CO_2 вступает в реакцию с твердым углеродом с образованием двух молекул CO по реакции Будуара, что приводит к образованию газовой смеси с более высоким восстановительным потенциалом, при котором отношение концентраций CO_2 / CO будет стремиться к нулю. Так как в химическом составе ильменитового концентрата железо присутствует в виде соединений FeO и Fe_2O_3 стехиометрическое значение рассчитывали по сумме количества углерода на восстановление железа из гематита и вюститита при протекании реакций с образованием металлического железа и монооксида углерода:



Таким образом, количество углерода для каждого из циклов составило, ед. массы:

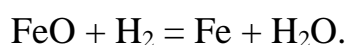
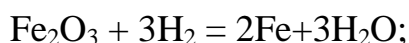
ст. кол-во	избыток 10 масс. %	избыток 20 масс. %	избыток 30 масс. %	избыток 100 масс. %
10,97	12,07	13,16	14,26	21,94

Общее давление в системе задавали неизменным и равным 1 атм. Равновесные составы рассчитывали для интервала температур 750...1700 °С с шагом 50

°С. Полученные расчетные данные равновесных составов заносили в таблицу и условно разделяли на 3 фазы: металл, в которую помимо железа, титана, ванадия и кремния включали карбиды и силициды, шлак (оксиды) и газ. По данным равновесного состава системы рассчитывали степень металлизации элементов по отношению количества элемента в металлической фазе к общему количеству элемента в системе. Данные о степени металлизации, составе металла, шлака и газовой фаз анализировали и для удобства представляли в виде графических зависимостей.

2.1.2. Методика термодинамического моделирования восстановления металлов из ильменита водородом

Термодинамический расчет восстановления железа из ильменита водородом проводили при условиях постоянного состава ильменитового концентрата в системе и, изменяя количество водорода, проводили расчет в несколько циклов по аналогии с карботермическим восстановлением. Циклы расчета проводили при количестве водорода, равным стехиометрическому значению на восстановление только железа, и избытком в 10, 100 и 1000 раз превышающим массу стехиометрического значения. Избыток водорода задавался для изучения равновесного состава восстановительной газовой смеси и получения системы, при которой отношения концентраций $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$ будет стремиться к нулю, и оценки ее влияния на равновесные концентрации компонентов системы при восстановлении металлов из ильменита. Отношение концентраций $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$, стремящееся к нулю, задавалось для моделирования проточной системы, когда регенерация водорода осуществляется за счет обновления газовой фазы. Стехиометрическое значение рассчитывалось по сумме количества водорода на восстановление железа из Fe_2O_3 и FeO при протекании реакций с образованием металлического железа и паров воды:



Таким образом, количество водорода для каждого из циклов составило, ед. массы:

ст. кол-во	избыток		
	10 кратный	100 кратный	1000 кратный
1,56	15,6	156	1560

Общее давление в системе задавали неизменным и равным 1 атм. Равновесные составы рассчитывались для интервала температур 500...1700 °С с шагом 50 °С. Полученные расчетные данные равновесных составов заносили в таблицу и условно разделяли на 3 фазы: металлическую, в которую помимо металла включали карбиды и силициды, шлак (оксиды) и газ. По данным равновесного состава системы рассчитывали степень металлизации элементов по отношению количества элемента в металлической фазе к общему количеству элемента в системе. Данные о степени металлизации, составе металла, шлака и газовой фаз анализировали и для удобства представляли в виде графических зависимостей.

2.2. Результаты термодинамического моделирования

восстановления металлов из ильменита

2.2.1. Результаты термодинамического моделирования

карботермического восстановления металлов из ильменита

По результатам термодинамического расчета карботермического восстановления элементов из ильменитового концентрата можно выделить элементы, которые активно участвуют в процессе восстановления с образованием металлической фазы. На рисунке 2.3 представлены результаты их равновесной степени металлизации.

Восстановление железа из ильменита наблюдается в интервале температур от 750 до 1700 °С. При этом до температуры 1050 °С равновесная степень металлизации железа не изменяется в зависимости от количества восстановителя в системе. При более высокой температуре, выше 1050 °С, равновесная степень металлизации продолжает увеличиваться, но уже с различными значениями относи-

тельно количества избытка углерода. Максимальная равновесная степень металлизации железа при этом составляет 99,39 % в интервале температур 1250 ... 1700 °С при избытке восстановителя 100 % от стехиометрического значения. Полное восстановление не достигается в виду образования комплексного оксида $FeAl_2O_4$. Железо в металле содержится в основном в виде карбида Fe_3C , а при температурах выше 1050 °С часть железа соединяется в силициды $FeSi$ и Fe_3Si .

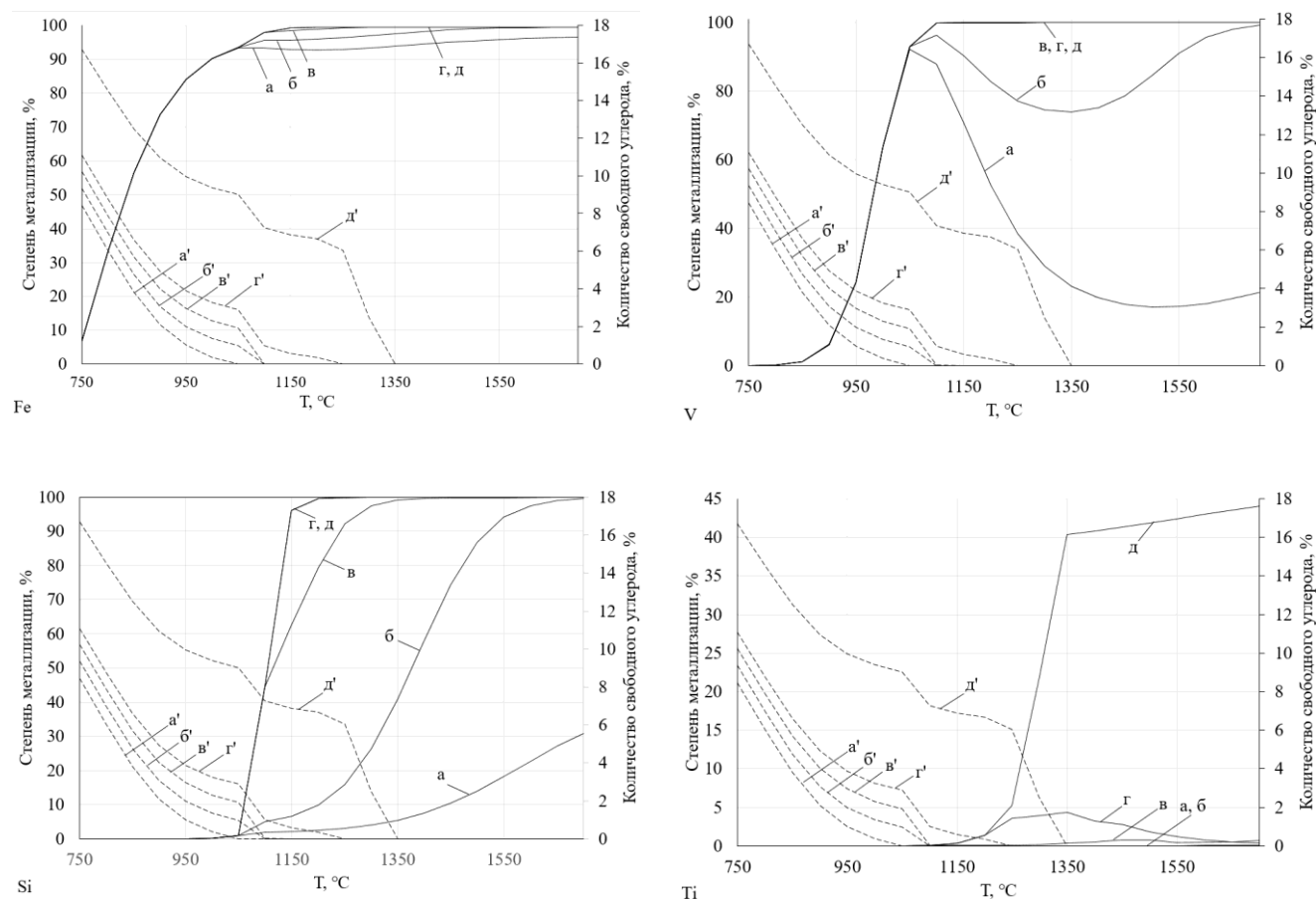


Рис. 2.3. Равновесная степень металлизации элементов при карботермическом восстановлении элементов из ильменитового концентрата: а – стехиометрическое количество углерода; б, в, г и д – избыток углерода 10, 20, 30 и 100 масс. % от стехиометрического количества; а', б', в', г' и д' – равновесное количество свободного углерода при стехиометрическом количестве углерода и избытке углерода 10, 20, 30 и 100 масс. % от стехиометрического количества.

Ванадий в металлической фазе можно наблюдать при температурах 750...1700 °С. В интервале температур 800...1050 °С наблюдается рост равновесной степени металлизации ванадия с образованием карбида ванадия (VC) в металле. В расчетах со стехиометрическим количеством углерода и избытком масс. 10 % наблюдается снижение равновесной степени металлизации ванадия при температурах выше 1050 °С с последующим ростом выше температуры 1500 °С для стехиометрического количества углерода и выше 1350 °С для избытка 10 масс. %. Равновесная степень металлизации ванадия для расчетов с избытком углерода 20, 30 и 100 % от стехиометрического количества растет с повышением температуры до 1100 °С, где достигает 100 %.

Восстановление кремния в системе наблюдается в интервале температур 1000 ... 1700 °С. Равновесная степень металлизации кремния при 1000 и 1050 °С не изменяется от количества восстановителя. При температурах выше 1050 °С равновесная степень металлизации кремния увеличивается с повышением температуры и увеличением количества углерода. Максимальная равновесная степень металлизации кремния наблюдается при температуре 1700 °С и составляет для стехиометрического количества углерода, избытка 10, 20, 30 и 100 масс. %: 30,83, 99,52, 99,9, 99,95 и 100 % соответственно. Кремний в металлической фазе содержится в основном в виде силицидов железа FeSi и Fe₃Si.

Восстановление титана наблюдается при температурах 1050 °С и выше. В условиях недостатка количества восстановителя при его стехиометрическом количестве и избытке 10 масс. % равновесная степень металлизации титана близка к нулю и составляет 0,02 % при температуре 1100 °С. При избытке количества восстановителя 20, 30 и 100 масс. % от стехиометрического значения максимальная равновесная степень металлизации титана составляет 0,77, 4,37, и 44, 02 % при температурах 1450, 1350 и 1700 °С соответственно. Титан в металлической фазе присутствует в виде карбида TiC.

Так как наибольшая равновесная степень металлизации элементов наблюдается в условиях избытка восстановителя в количестве 100 масс. % от стехиометрического значения, рассмотрим систему при данных условиях более подроб-

но. Равновесные концентрации компонентов системы карботермического восстановления элементов из ильменитового концентрата представлены на рисунке 2.4. Равновесные степени металлизации и составы металла приведены в таблице 2.2, а составы оксидной и газовой фаз в таблице 2.3.

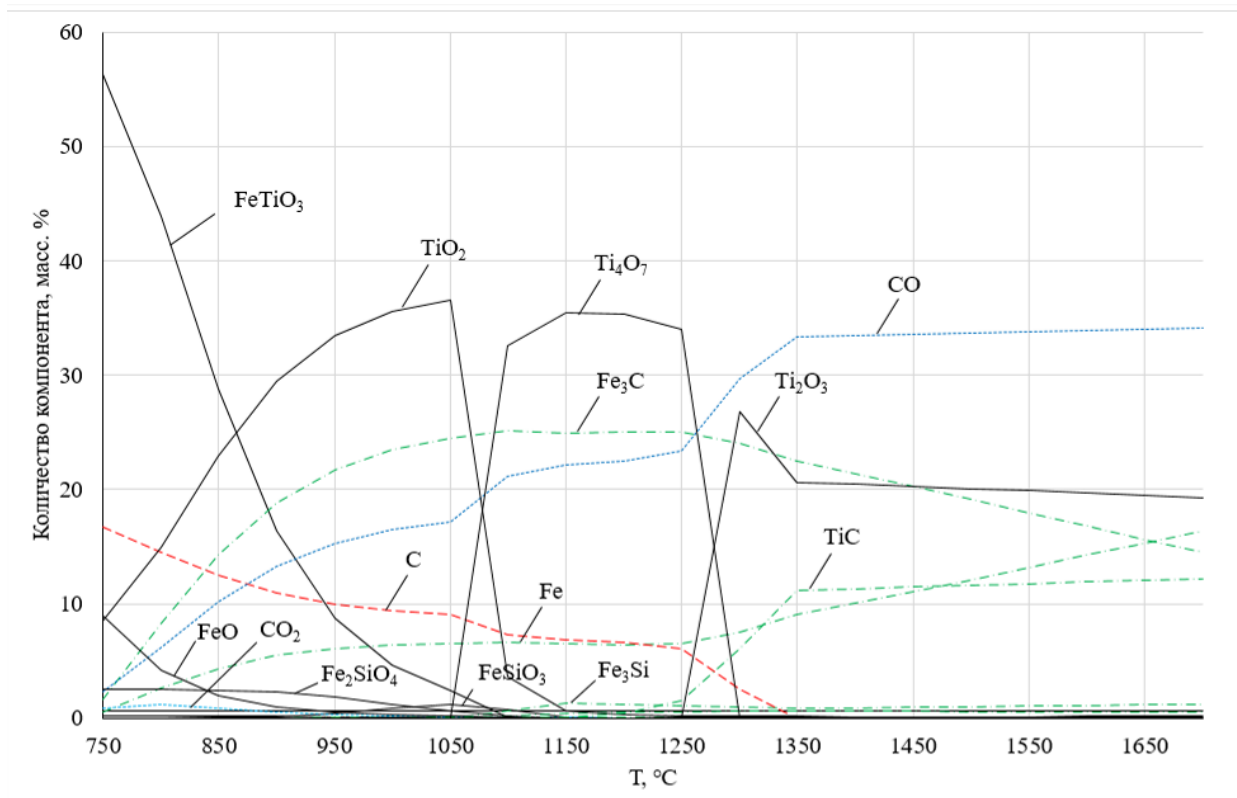


Рис. 2.4. Равновесные концентрации компонентов системы при карботермическом восстановлении металлов из ильменитового концентрата при избытке восстановителя 100 масс. % от стехиометрического количества, масс. долях.

Равновесная концентрация ильменита монотонно уменьшается с повышением температуры и при температуре 1100°C становится равной нулю. При этом наблюдается увеличение количества компонента системы Fe_3C , равновесная концентрация которого при этой температуре достигает максимума. В системе также наблюдается свободное безуглеродистое железо, равновесная концентрация которого увеличивается с повышением температуры. Часть железа соединяется в комплексные оксиды FeAl_2O_4 , FeSiO_3 , Fe_2SiO_4 . Количество FeSiO_3 увеличивается с повышением температуры до температуры 1050°C, после достижения которой начинает уменьшаться и при температуре 1200°C становится равной нулю. Равно-

весная концентрация Fe_2SiO_4 уменьшается с повышением температуры до 1150°C , при которой становится равной нулю. Равновесная концентрация оксида FeAl_2O_4 не изменяется во всем интервале исследуемых температур. В системе также наблюдается вюстит, равновесная концентрация которого убывает до нуля с повышением температуры до 1000°C .

Ванадий в оксидной фазе присутствует в виде соединения V_2O_3 , равновесная концентрация которого монотонно уменьшается до нуля с повышением температуры до 1100°C . С уменьшением количества V_2O_3 в системе наблюдается рост равновесного количества карбида ванадия, содержание которого при температуре 1100°C выходит на плато, а при температуре выше 1350°C незначительно уменьшается.

Таблица 2.2

Равновесные степень металлизации и состав металла при избытке углерода
100 масс. % от стехиометрического количества.

T, °C	Степень металлизации, %				Состав металла, масс. %					
	Fe	Si	V	Ti	Fe	Si	V	Ti	C	Сумма
750	6,74	0,00	0,01	0,00	95,03	0,00	0,00	0,00	4,97	100
800	33,26	0,00	0,14	0,00	94,94	0,00	0,00	0,00	5,05	100
850	56,44	0,00	1,14	0,00	94,87	0,00	0,01	0,00	5,12	100
900	73,54	0,00	6,14	0,00	94,79	0,00	0,03	0,00	5,18	100
950	84,07	0,00	24,38	0,00	94,67	0,00	0,10	0,00	5,23	100
1000	90,09	0,07	63,69	0,00	94,47	0,00	0,24	0,00	5,29	100
1050	93,44	0,99	92,96	0,02	94,32	0,01	0,33	0,01	5,33	100
1100	97,88	44,45	99,90	0,09	93,92	0,46	0,34	0,06	5,22	100
1150	99,29	96,03	100	0,37	93,32	0,98	0,33	0,25	5,12	100
1200	99,38	99,50	100	1,41	92,43	1,01	0,33	0,96	5,27	100
1250	99,39	99,92	100	5,21	89,54	0,98	0,32	3,44	5,72	100
1300	99,39	99,98	100	21,88	79,37	0,87	0,28	12,26	7,23	100
1350	99,39	99,99	100	40,34	70,31	0,77	0,25	20,18	8,49	100
1400	99,39	100	100	40,83	70,21	0,77	0,25	20,40	8,38	100
1450	99,39	100	100	41,34	70,10	0,77	0,25	20,62	8,26	100
1500	99,39	100	100	41,87	69,98	0,77	0,25	20,86	8,15	100
1550	99,39	100	100	42,40	69,87	0,77	0,25	21,09	8,03	100
1600	99,39	100	100	42,95	69,75	0,76	0,25	21,33	7,90	100
1650	99,39	100	100	43,49	69,64	0,76	0,25	21,57	7,78	100
1700	99,39	100	100	44,02	69,53	0,76	0,25	21,80	7,66	100

Кремний в оксидной фазе содержится в виде упоминаемых ранее комплексных оксидов FeSiO_3 , Fe_2SiO_4 . В металлической фазе весь кремний содержится в виде силицидов железа FeSi и Fe_3Si , которые появляются в системе при температуре 1000°C . С увеличением температуры их равновесное количество увеличивается до температуры 1150°C , а затем снижается.

Таблица 2.3

Равновесные составы оксидной и газовой фаз при избытке углерода 100 масс. % от стехиометрического количества.

T, °C	Состав оксидной фазы, масс. %						Состав газовой фазы, масс. %			
	FeO	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Сумма	CO	CO ₂	Ar	Сумма
750	48,95	49,44	0,95	0,45	0,21	100	57,82	21,91	20,27	100
800	40,68	57,45	1,11	0,52	0,25	100	76,00	13,94	10,06	100
850	30,92	66,90	1,29	0,61	0,28	100	85,74	7,34	6,92	100
900	21,38	76,16	1,47	0,69	0,31	100	90,67	3,72	5,61	100
950	14,07	83,30	1,60	0,76	0,27	100	93,07	1,92	5,01	100
1000	9,27	88,10	1,69	0,80	0,13	100	94,26	1,02	4,71	100
1050	6,34	91,06	1,74	0,83	0,03	100	94,88	0,57	4,55	100
1100	2,26	95,75	1,07	0,91	0,00	100	95,94	0,33	3,73	100
1150	0,78	98,20	0,08	0,94	0,00	100	96,22	0,20	3,58	100
1200	0,69	98,34	0,01	0,95	0,00	100	96,34	0,13	3,53	100
1250	0,70	98,30	0,00	0,99	0,00	100	96,52	0,08	3,40	100
1300	0,89	97,86	0,00	1,25	0,00	100	97,25	0,05	2,70	100
1350	1,14	97,24	0,00	1,62	0,00	100	97,54	0,05	2,41	100
1400	1,15	97,22	0,00	1,63	0,00	100	97,55	0,05	2,40	100
1450	1,16	97,20	0,00	1,64	0,00	100	97,56	0,05	2,40	100
1500	1,17	97,17	0,00	1,66	0,00	100	97,57	0,04	2,39	100
1550	1,18	97,15	0,00	1,67	0,00	100	97,58	0,04	2,38	100
1600	1,19	97,12	0,00	1,69	0,00	100	97,58	0,04	2,37	100
1650	1,20	97,10	0,00	1,70	0,00	100	97,59	0,04	2,36	100
1700	1,21	97,07	0,00	1,72	0,00	100	97,60	0,04	2,36	100

Титан в оксидной фазе наблюдается в виде оксидов TiO_2 , Ti_4O_7 , Ti_2O_3 и TiO . Количество TiO_2 в системе увеличивается с повышением температуры от 750 до 1050°C , после чего уменьшается на протяжении всего интервала исследуемых температур. При температуре 1100°C в системе появляется Ti_4O_7 , увеличение количества которого наблюдается до температуры 1150°C и дальнейшее уменьшение до нуля при температуре 1300°C . При температуре 1300°C в системе появляется Ti_2O_3 , количество которого уменьшается на протяжении всего интервала

температур. Незначительное количество TiO в системе наблюдается в интервале температур 950 ... 1100°C, а также при температурах выше 1300°C. В металлической фазе титан находится в виде карбида титана TiC, появление которого в системе наблюдается при температуре 1050°C и увеличение количества с повышением температуры.

Содержание свободного углерода в системе уменьшается с повышением температуры до 1350°C, при которой его количество становится равным нулю. Количество монооксида углерода увеличивается на протяжении всех исследуемых температур. Значительное количество CO₂ в системе (около 1 масс.%) наблюдается до температуры 900°C, и уменьшается на протяжении всех исследуемых температур.

2.2.2. Результаты термодинамического моделирования восстановления металлов из ильменита водородом

По результатам термодинамического расчета с использованием в качестве восстановителя элементов из ильменитового концентрата водорода железо, кремний и ванадий активно участвуют в процессе восстановления с достижением степени металлизации около 100 %. Титан водородом практически не восстанавливается даже при тысячекратном избытке водорода. На рисунке 2.5 представлены результаты равновесной степени металлизации железа, кремния, ванадия и титана.

Восстановление железа из ильменита наблюдается в интервале температур от 500 до 1700°C. При этом увеличение количества водорода в системе способствует увеличению равновесной степени металлизации. Также наблюдается увеличение равновесной степени металлизации железа на всем протяжении исследуемых температур. Максимальная равновесная степень металлизации железа составляет 99,36 % при температуре 1700°C при тысячекратном избытке водорода от стехиометрического количества. Полное восстановление не достигается в виду образования комплексного оксида FeAl₂O₄. Железо в металле содержится в ос-

новном в виде отдельного компонента, а при температурах выше 750 и 1200°C часть железа соединяется в силициды Fe₃Si и FeSi соответственно.

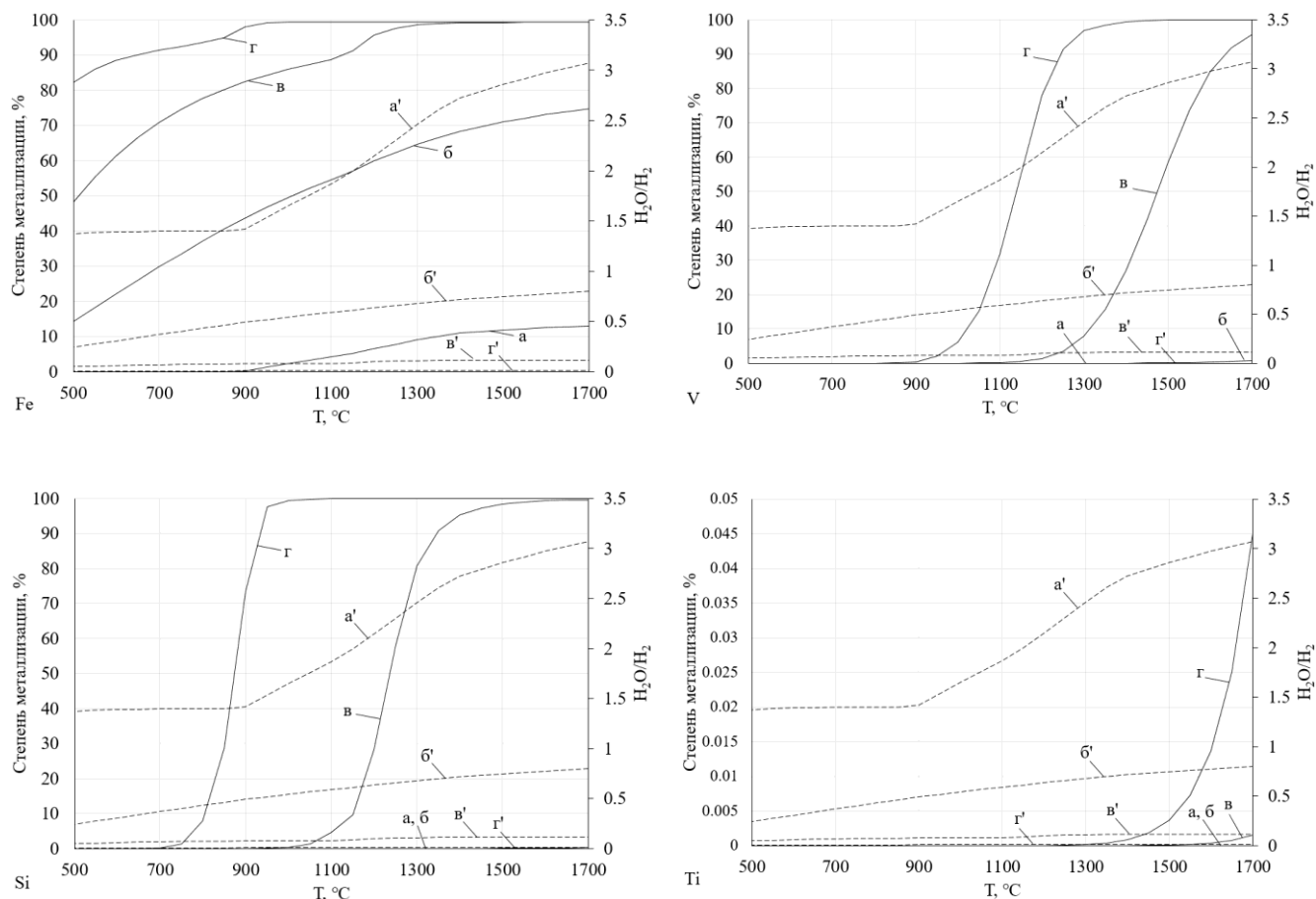


Рис 2.5. Равновесная степень металлизации элементов при восстановлении элементов из ильменитового концентрата водородом: а – стехиометрическое количество водорода; б, в и г – избыток водорода в 10, 100 и 1000 раз от стехиометрического количества; а', б', в' и г' – равновесное отношение H₂O/H₂ при стехиометрическом количестве водорода и избытке в 10, 100 и 1000 раз от стехиометрического количества.

Переход ванадия в металлическую фазу наблюдается при температурах 750...1700°C при тысячекратном избытке восстановителя. С уменьшением количества водорода в системе увеличивается температура начала перехода ванадия в металлическую фазу. Для стехиометрического количества и избытка водорода в 10 и 100 раз температура, при которой ванадий появляется в металлической фазе,

составляет 1450, 1200 и 950 °С соответственно. Максимальная равновесная степень металлизации ванадия наблюдается при температурах 1650, 1700°С и составляет 99,99%.

Восстановление кремния в системе при тысячекратном избытке водорода, наблюдается в интервале температур 650...1700°С. С уменьшением количества водорода в системе температуры перехода кремния в металлическую фазу смещаются в сторону увеличения и составляют 1250 и 900°С для избытка в 10 и 100 раз превышающего стехиометрическое количество соответственно. При стехиометрическом количестве водорода кремний в системе не восстанавливается. Максимальная равновесная степень металлизации кремния наблюдается в интервале температур 1350 ... 1700°С и составляет 100% для избытка водорода в 1000 от стехиометрического количества. Кремний в металлической фазе содержится в основном в виде силицидов железа FeSi и Fe₃Si.

Восстановление титана водородом наблюдается только в случае избытка восстановителя, в 1000 раз превышающего стехиометрическое количество, при температуре 1550°С. В условиях стехиометрического количества и избытка водорода, превышающего в 10 и 100 раз стехиометрическое количество, появления титана в металлической фазе практически не наблюдается. Максимальная равновесная степень металлизации титана составляет 0,05 % при температуре 1700°С и избытке водорода в 1000 раз превышающее стехиометрическое количество.

Так как при избытке водорода, в 1000 раз превышающего стехиометрическое количество, отношение H₂O к H₂ стремится к нулю, что наиболее соответствует организации технологического процесса в проточной атмосфере восстановителя, рассмотрим более подробно систему при данных условиях. Равновесные концентрации компонентов системы восстановления элементов из ильменитового концентрата водородом представлены на рисунке 2.6. Равновесные степени металлизации и составы металла приведены в таблице 2.4, а составы оксидной и газовой фаз в таблице 2.5.

Равновесная концентрация ильменита уменьшается с повышением температуры до 950°С, где становится равной нулю. При этом наблюдается увеличение

количества компонентов системы Fe и TiO_2 . Часть железа соединяется в комплексные оксиды $FeAl_2O_4$, $FeSiO_3$, Fe_2SiO_4 . Количество $FeSiO_3$ увеличивается с повышением температуры до температуры $850^\circ C$, после достижения которой начинает уменьшаться и при температуре $1000^\circ C$ становится равной нулю. Равновесная концентрация Fe_2SiO_4 уменьшается с повышением температуры до $950^\circ C$, при которой становится равной нулю. Равновесная концентрация оксида $FeAl_2O_4$ не изменяется во всем интервале исследуемых температур.

Ванадий в оксидной фазе присутствует в виде соединения V_2O_3 , равновесная концентрация которого монотонно уменьшается до значений, близких к нулю, с повышением температуры до $1700^\circ C$. С уменьшением количества V_2O_3 в системе, наблюдается увеличение количества ванадия на всем интервале исследуемых температур.

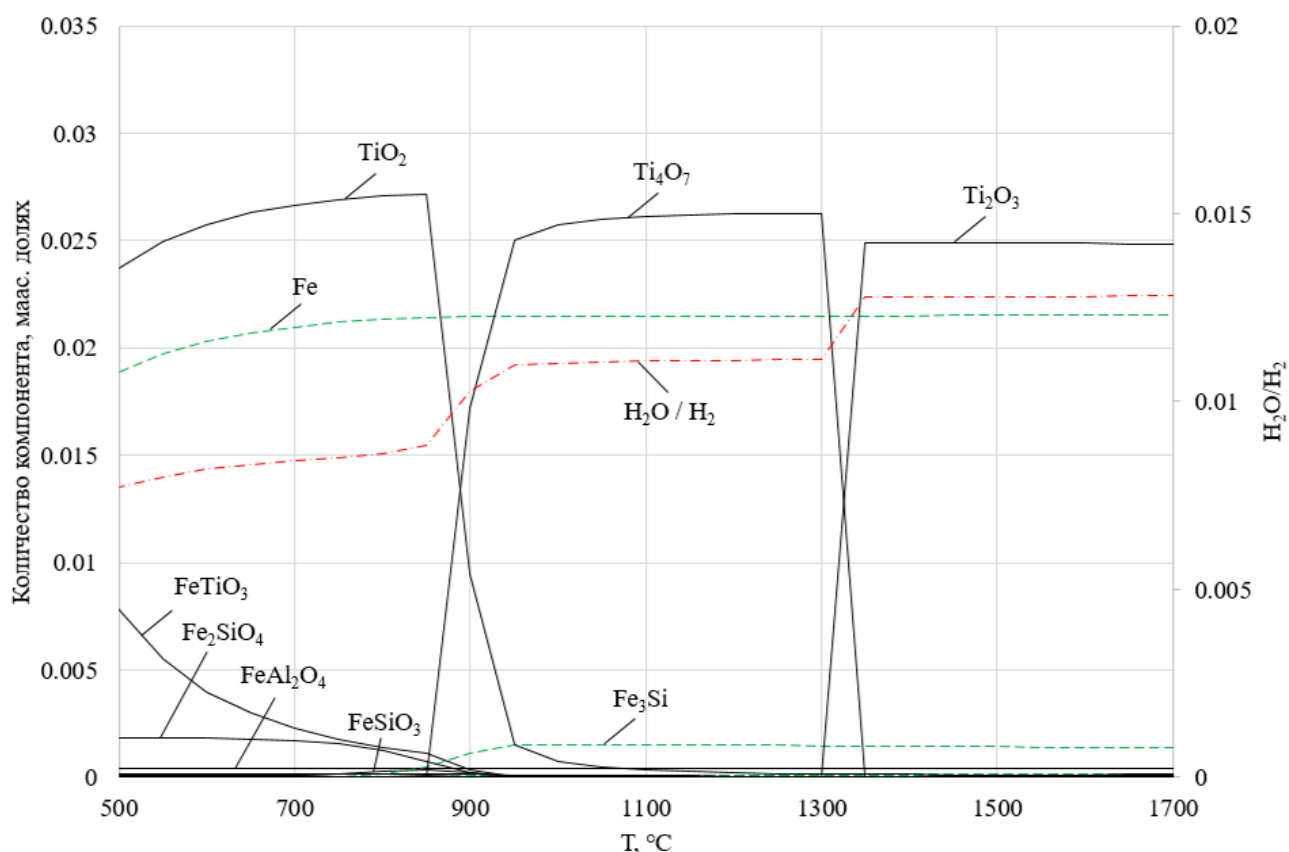


Рис. 2.6. Равновесные концентрации компонентов системы при восстановлении металлов из ильменитового концентрата водородом при избытке восстановителя в 1000 раз от стехиометрического количества, масс. доли.

Таблица 2.4

Равновесные степень металлизации и состав металла при избытке водорода
в 1000 раз превышающего стехиометрическое количество

Т, °С	Степень металлизации, %				Состав металла, масс. %				
	Fe	Si	V	Ti	Fe	Si	V	Ti	Сумма
500	79,99	0,00	0,00	0,00	100	0,00	0,00	0,00	100
550	84,04	0,00	0,00	0,00	100	0,00	0,00	0,00	100
600	86,78	0,00	0,00	0,00	100	0,00	0,00	0,00	100
650	88,69	0,01	0,00	0,00	100	0,00	0,00	0,00	100
700	90,08	0,14	0,00	0,00	100	0,00	0,00	0,00	100
750	91,24	1,25	0,01	0,00	99,99	0,01	0,00	0,00	100
800	92,51	7,83	0,03	0,00	99,91	0,09	0,00	0,00	100
850	94,20	28,91	0,09	0,00	99,67	0,33	0,00	0,00	100
900	97,62	73,30	0,37	0,00	99,19	0,80	0,00	0,00	100
950	99,14	97,58	2,06	0,00	98,93	1,06	0,01	0,00	100
1000	99,26	99,46	6,26	0,00	98,90	1,08	0,02	0,00	100
1050	99,30	99,83	15,32	0,00	98,86	1,08	0,05	0,00	100
1100	99,31	99,93	31,80	0,00	98,81	1,08	0,11	0,00	100
1150	99,31	99,97	55,29	0,00	98,73	1,08	0,19	0,00	100
1200	99,32	99,98	77,96	0,00	98,65	1,08	0,27	0,00	100
1250	99,32	99,99	91,42	0,00	98,60	1,08	0,32	0,00	100
1300	99,32	99,99	96,89	0,00	98,58	1,08	0,34	0,00	100
1350	99,36	100	98,37	0,00	98,57	1,08	0,34	0,00	100
1400	99,36	100	99,40	0,00	98,57	1,08	0,35	0,00	100
1450	99,36	100	99,76	0,00	98,57	1,08	0,35	0,00	100
1500	99,36	100	99,90	0,00	98,57	1,08	0,35	0,00	100
1550	99,36	100	99,95	0,01	98,56	1,08	0,35	0,00	100
1600	99,36	100	99,98	0,01	98,56	1,08	0,35	0,01	100
1650	99,36	100	99,99	0,03	98,55	1,08	0,35	0,02	100
1700	99,36	100	99,99	0,05	98,54	1,08	0,35	0,03	100

Кремний в оксидной фазе содержится в виде упоминаемых ранее комплексных оксидов FeSiO_3 , Fe_2SiO_4 . В металлической фазе весь кремний содержится в виде силицидов железа FeSi , которые появляются в системе при температуре 650°C . Равновесное количество Fe_3Si увеличивается до температуры 1050°C , а далее убывает.

Титан в оксидной фазе наблюдается в виде оксидов TiO_2 , Ti_4O_7 и Ti_2O_3 . Количество TiO_2 в системе увеличивается с повышением температуры от 500 до 850°C , после чего уменьшается до температуры 1300°C , где становится равным

нулю. Совместно с уменьшением количества TiO_2 наблюдается увеличение количества компонента Ti_4O_7 . При температуре $1350^\circ C$ в системе появляется компонент Ti_2O_3 , а количество компонента Ti_4O_7 становится равным нулю. В металлической фазе количество титана близко к нулю.

Таблица 2.5

Равновесные составы оксидной и газовой фаз при избытке водорода в 1000 раз превышающего стехиометрическое количество

T, °C	Состав шлака, масс. %						Состав газа, масс. %			
		TiO_2	V_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	Сумма	H_2	H_2O	Ar	Сумма
500	15,34	81,98	0,35	1,58	0,75	100	99,17	0,76	0,06	100
550	12,56	84,67	0,36	1,63	0,77	100	99,14	0,79	0,06	100
600	10,60	86,58	0,37	1,67	0,79	100	99,12	0,81	0,06	100
650	9,19	87,94	0,38	1,69	0,80	100	99,11	0,83	0,06	100
700	8,13	88,97	0,38	1,71	0,81	100	99,10	0,84	0,06	100
750	7,24	89,85	0,38	1,71	0,82	100	99,09	0,84	0,06	100
800	6,25	90,92	0,39	1,61	0,83	100	99,08	0,86	0,06	100
850	4,91	92,58	0,40	1,27	0,84	100	99,06	0,87	0,06	100
900	2,14	96,07	0,41	0,51	0,87	100	98,92	1,02	0,06	100
950	0,80	97,86	0,41	0,05	0,89	100	98,85	1,08	0,06	100
1000	0,69	98,02	0,39	0,01	0,89	100	98,85	1,09	0,06	100
1050	0,66	98,09	0,36	0,00	0,89	100	98,84	1,09	0,06	100
1100	0,65	98,17	0,29	0,00	0,89	100	98,84	1,09	0,06	100
1150	0,64	98,27	0,19	0,00	0,89	100	98,84	1,10	0,06	100
1200	0,64	98,37	0,10	0,00	0,89	100	98,84	1,10	0,06	100
1250	0,64	98,43	0,04	0,00	0,89	100	98,84	1,10	0,06	100
1300	0,64	98,46	0,01	0,00	0,90	100	98,84	1,10	0,06	100
1350	0,64	98,46	0,01	0,00	0,90	100	98,68	1,26	0,06	100
1400	0,63	98,47	0,00	0,00	0,90	100	98,68	1,26	0,06	100
1450	0,63	98,47	0,00	0,00	0,90	100	98,67	1,26	0,06	100
1500	0,63	98,47	0,00	0,00	0,90	100	98,67	1,26	0,06	100
1550	0,63	98,47	0,00	0,00	0,90	100	98,67	1,26	0,06	100
1600	0,63	98,47	0,00	0,00	0,90	100	98,67	1,26	0,06	100
1650	0,63	98,47	0,00	0,00	0,90	100	98,67	1,26	0,06	100
1700	0,63	98,47	0,00	0,00	0,90	100	98,67	1,26	0,06	100

Количество водорода системе уменьшается с повышением температуры во всем интервале исследуемых температур, а количество паров воды увеличивается.

2.3. Обсуждение результатов термодинамического моделирования восстановления металлов из ильменита

2.3.1. Обсуждение результатов термодинамического моделирования карботермического восстановления металлов из ильменита

При восстановлении железа из ильменита углеродом в продуктах реакции образуется диоксид титана, а железо при этом, преимущественно, содержится в виде его карбида Fe_3C . Однако часть железа остается без углерода, что связано с растворимостью углерода в железе. Железо, связанное в комплексный оксид $FeAl_2O_4$, не восстанавливается вследствие высокой термодинамической прочности данного оксида, что не позволяет достичь 100% степени металлизации по железу. Углерод в карбиде железа после расходования свободного углерода в системе расходуется на восстановление других элементов, что снижает его концентрацию. Железо и кремний, связанные в комплексные оксиды $FeSiO_3$ и Fe_2SiO_4 , до температуры $1000^\circ C$ перераспределяются по их равновесному количеству, что связано с уменьшением количества железа в оксидной фазе за счет восстановления. Так, часть железа из менее прочного оксида Fe_2SiO_4 восстанавливается с образованием металлического железа, что способствует увеличению количества $FeSiO_3$ в системе. При температурах выше $1000^\circ C$ становится возможным восстановление кремния с образованием силицидов железа $FeSi$ и Fe_3Si , а при более высоких значениях температуры ($1150^\circ C$ и выше), когда становится устойчивым безжелезистый кремний, их концентрация уменьшается.

Ванадий в металлической фазе наблюдается даже при $750^\circ C$, однако он может присутствовать только в виде его карбида VC . В условиях недостатка углерода наблюдается уменьшение степени металлизации ванадия, что обусловлено расходом связанного с ним углерода на восстановление других элементов. Так как ванадий без углерода при данных условиях неустойчив, он остается в оксидной фазе.

Незначительное количество титана в продуктах восстановления появляется в интервале температур $1000 \dots 1250^\circ C$, однако он, как и ванадий, может суще-

ствовать при данных условиях только в виде карбида TiC. Основное восстановление титана начинается после последовательного преобразования оксидов титана TiO₂ в Ti₄O₇ и далее в Ti₂O₃. Однако, как и в случае с ванадием, в условиях недостатка восстановителя металлический титан неустойчив и остается в оксидной фазе, а связанный с титаном углерод расходуется на восстановление других легковосстановимых элементов.

В условиях, заданных для данной системы с избытком углерода 30 и 100 масс.%, селективное восстановление одного железа возможно только при температуре 750°C, однако при данной температуре равновесная степень металлизации железа составляет всего 6,74 %. При температуре 1150°C, равновесная степень металлизации железа достигает своего максимума в 99,29 %, однако при этих условиях равновесные степени металлизации ванадия, кремния и титана составляют 100, 96,03 и 0,37 %. Восстановление титана и ванадия при данных условиях возможно только в случае их связывания в прочное соединение карбидов.

В работе [95] было показано, что процессу образования карбидов хрома предшествовал процесс восстановления хрома. Образование карбида хрома возможно только на поверхности, где возможен контакт металлического хрома и восстановителя. Учитывая общность электрохимического механизма восстановления, упоминаемого в предыдущей главе, образованию карбидов титана и ванадия должно предшествовать их восстановление до металла. Устойчивыми металлическими титан и ванадий становятся при относительно высокой температуре, и в случае отсутствия возможности образования карбидов их восстановление невозможно. Возможность восстановления хрома без образования карбидов было показано в работе [96]. Возможность получения безуглеродистого хрома достигалась путем нанесения на поверхность частиц тонкого слоя оксидной мембраны в виде жидкого стекла, которая предотвращала контакт восстановленного хрома с углеродом и активно работала как проводник анионных вакансий. В нашем случае, когда оксидный концентрат является ценным востребованным продуктом, нанесение оксидной мембраны уменьшало бы концентрацию ценного диоксида титана в оксидной фазе. Однако, при возможности нанесения мембраны вдали от основ-

ного объема частиц, или организации контакта углерода лишь по поверхности брикетируемого материала, вероятно можно снизить возможность или количество образования карбидов титана и ванадия.

Для оценки условий восстановления элементов в данных условиях был проведен дополнительный термодинамический расчет с избытком углерода 100 масс.% от стехиометрического количества и принудительным запретом образования карбидов титана, ванадия, и железа.

2.3.2. Термодинамическое моделирование карботермического восстановления элементов из ильменита без образования их карбидов

Смоделированные условия в изолированной системе, при которых невозможно протекание реакции образования карбидов титана, ванадия и железа, позволили изменить состояние системы, что привело к изменению температур начала восстановления и изменению равновесных концентраций компонентов системы. Существенные изменения наблюдаются в степени металлизации элементов. Расчетные равновесные степени металлизации элементов с возможностью образования карбидов и без образования карбидов представлены на рисунке 2.7.

Температуры начала восстановления элементов сместились в сторону повышения температуры. При таких условиях селективное восстановление железа без восстановления титана и ванадия возможно до температуры 1100°C, а его равновесная степень металлизации при этой температуре составит 96,01%. Максимальная степень металлизации железа 99,40 % достигается при температуре 1500 °C, при которой равновесная степень металлизации кремния и ванадия составляют 100 и 99,77 %. Титан при данных условиях практически не восстанавливается. Его максимальная степень металлизации составляет 0,12% при температуре 1700°C.

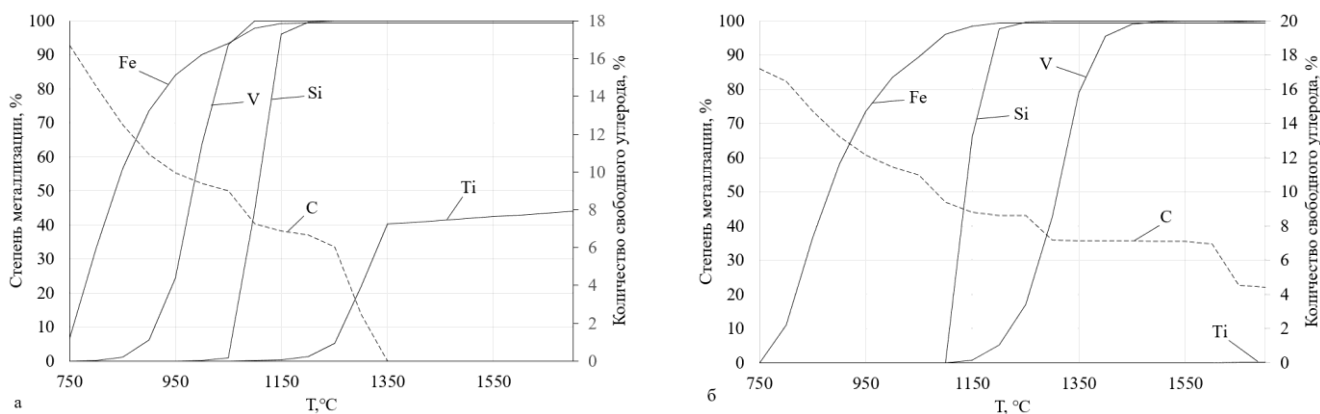


Рис. 2.7. Расчетная равновесная степень металлизации элементов при избытке углерода 100 масс. %: а – с возможностью образования карбидов; б – без возможности образования карбидов.

2.3.3. Обсуждение результатов термодинамического моделирования восстановления элементов из ильменита водородом

При восстановлении железа из ильменита в продуктах реакции образуется диоксид титана и железо. Железо, связанное в комплексный оксид FeAl_2O_4 , не восстанавливается вследствие высокой термодинамической прочности данного оксида, что не позволяет достичь степени металлизации железа 100 %. Железо- и кремнийсодержащие комплексные оксиды FeSiO_3 и Fe_2SiO_4 до температуры 800°C перераспределяются по их равновесному количеству, что связано с уменьшением количества железа в оксидной фазе за счет восстановления. Так, часть железа из менее прочного оксида Fe_2SiO_4 восстанавливается с образованием металлического железа, что способствует увеличению в системе количества FeSiO_3 . При повышении температуры восстановление кремния сопровождается последующим образованием силицидов железа FeSi и Fe_3Si и уменьшением количества железо-кремнийсодержащих комплексных оксидов.

Незначительное количество металлического титана в продуктах восстановления появляется в интервале температур $1550 \dots 1700^\circ\text{C}$. Восстановлению титана предшествует последовательное преобразование оксидов титана от высшего оксида TiO_2 к низшим Ti_4O_7 и Ti_2O_3 .

Ванадий в металлической фазе наблюдается даже при 650°C.

Количество восстановителя оказывает важное влияние на процесс восстановления. Температура начала восстановления железа, кремния, ванадия и титана при различном количестве водорода в системе имеет разные значения, что обусловлено равновесным количеством образованных в результате восстановления паров воды (окислительно-восстановительным потенциалом газовой фазы). Железо как наиболее легко восстанавливаемый элемент восстанавливается в условиях отношения паров воды к водороду равным 1,42 при температуре 900 °С. При избытке восстановителя, превышающем равновесное количество в 10 раз, температура начала восстановления находится уже ниже исследуемых температур. Для восстановления кремния, ванадия и титана значения температуры начала восстановления и отношение H_2O к H_2 представлены в таблице 2.6

Таблица 2.6

Температуры начала восстановления и отношение количества паров воды к водороду при восстановлении металлов из ильменита водородом

Элемент	Цикл расчета	$T_{н.в.}, ^\circ C$	H_2O / H_2
Si	Избыток, в 10 раз превышающий стехиометрию	1250	0,66
	Избыток, в 100 раз превышающий стехиометрию	900	0,77
	Избыток, в 1000 раз превышающий стехиометрию	650	0,008
V	Стехиометрия	1450	2,79
	Избыток, в 10 раз превышающий стехиометрию	1200	0,64
	Избыток, в 100 раз превышающий стехиометрию	950	0,079
	Избыток, в 1000 раз превышающий стехиометрию	750	0,008
Ti	Избыток, в 1000 раз превышающий стехиометрию	1550	0.013

Таким образом, управлять процессом селективного восстановления элементов можно не только изменением температуры, но и изменением состава газовой смеси.

В условиях, близких к условиям системы с проточной атмосферой водорода, при избытке водорода, в 1000 раз превышающем стехиометрическое количество,

селективное восстановление одного железа возможно только при температуре 600°C, однако равновесная степень металлизации железа при данной температуре составляет всего 88,46%. При температуре 950°C равновесная степень металлизации железа становится выше 99%, однако при этих условиях равновесные степени металлизации ванадия, кремния и титана составляют соответственно 2,06, 97,58 и 0 %.

2.4. Термодинамические условия для селективного восстановления железа из ильменитового концентрата

Восстановление железа возможно при использовании и углерода и водорода в качестве восстановителя. Важное значение при селективном восстановлении железа имеет степень металлизации. Так, в условиях, при которых достигается максимальная степень металлизации железа углеродом, помимо железа возможно восстановление и других элементов – кремния, ванадия и титана. Наиболее благоприятными условиями для селективного восстановления железа являются близкие к максимальной степени металлизации (около 99%).

В случае карботермического восстановления, когда возможно образование карбидов титана и ванадия, максимальная равновесная степень металлизации железа достигает 99,28% при температуре 1150°C (рис. 2.8 линия 1). Но при таких условиях помимо железа происходит восстановление ванадия, кремния и титана с равновесной степенью металлизации 100, 96,03 и 0,37% соответственно. То есть, достаточно высокая равновесная степень металлизации железа сопровождается совместным восстановлением с высокой степенью металлизации кремния и ванадия, что не соответствует целям селективного восстановления. Селективное восстановление железа без восстановления кремния и ванадия возможно при температуре 800 °C, однако согласно расчетам при этом равновесная степень металлизации железа составит 33,26%.

В варианте расчета с принудительно исключённой возможностью образования карбидов равновесная степень металлизации железа 99,32% достигается

при температуре 1200 °С, а равновесные степени металлизации кремния и ванадия составляют 97,61 и 5,17% (рис. 2.8, линия 2). Низкая равновесная степень металлизации ванадия в данном случае свидетельствует о том, что процесс его восстановления развит слабо и вследствие обычных кинетических затруднений вряд ли будет происходить.

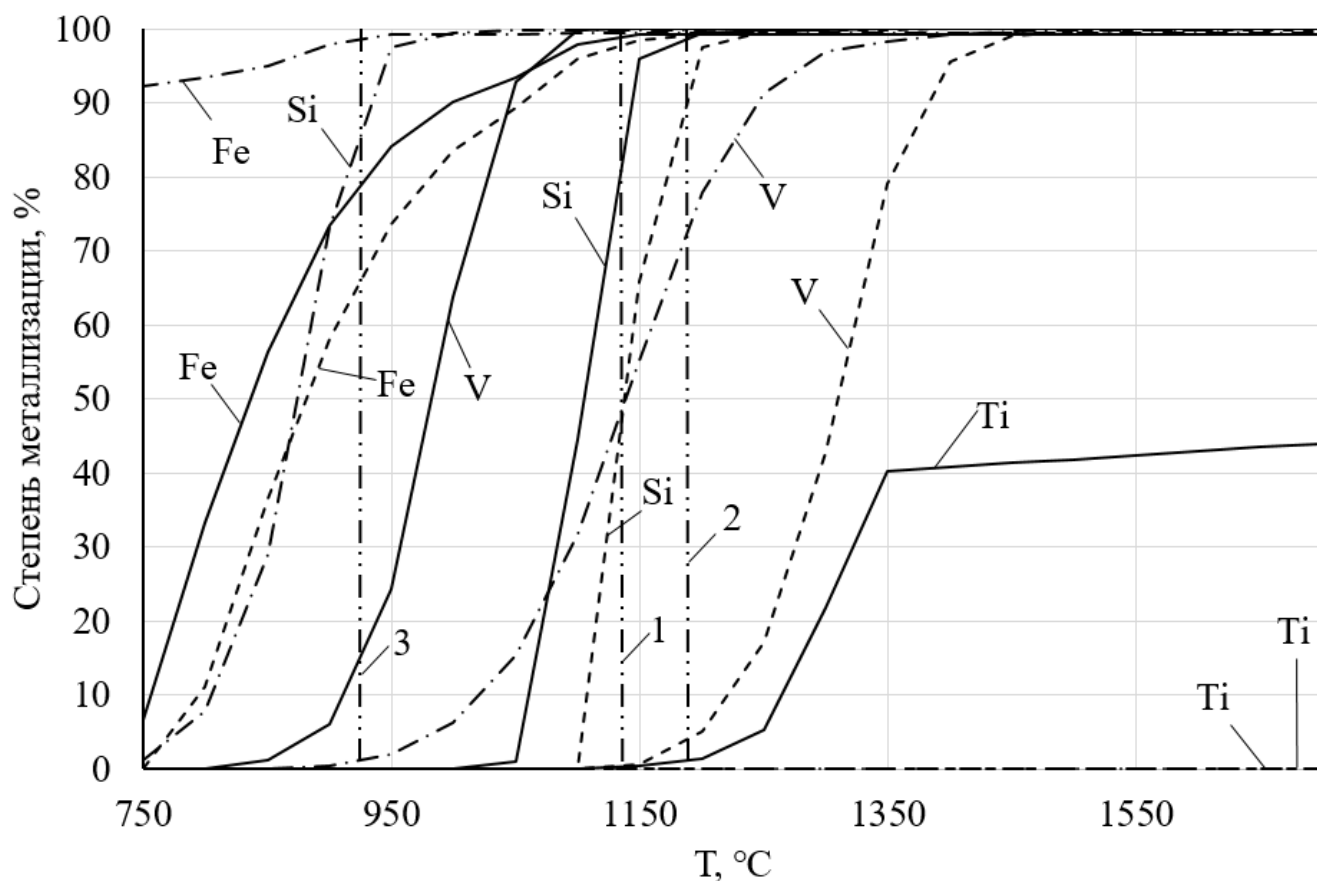


Рис. 2.8. Равновесные степени металлизации элементов:

— — — — карботермическое восстановление; - - - - карботермическое восстановление без образования карбидов; — · — · — восстановление водородом.

В данных условиях совместно с железом с достаточно высокой степенью металлизации восстанавливается еще и кремний. Кремний в металлическом растворе присутствует в виде силицидов железа, для образования которых необходим контакт восстановленного железа и кремния. Вследствие того, что кремний в ильменитовом концентрате присутствует в виде отдельных силикатных частиц, которые имеют с зернами ильменита точечный контакт, реакции образования си-

лицидов железа, вероятно, также вряд ли получат развитие [97]. При более низкой температуре (1100°C) равновесная степень металлизации железа составляет 96,01%, а восстановление кремния и ванадия при данных условиях согласно расчетам невозможно.

При использовании в качестве восстановителя водорода равновесная степень металлизации железа 99,27% достигается при температуре 950 °С (рис. 2.8 линия 3). При этих условиях совместно с железом восстанавливаются кремний и ванадий с равновесными степенями металлизации равными 97,58 и 2,07%. Реакции восстановления кремния и ванадия в данных условиях, как и в случае расчета восстановления углеродом с запретом образования карбидов, вряд ли получат заметное развитие. Восстановления железа без восстановления ванадия и титана в смоделированной системе наблюдается при температуре 700°C с равновесной степенью металлизации железа 90,08 %.

2.5. Заключение по главе 2

Результаты термодинамического моделирования восстановления элементов из ильменитового концентрата углеродом свидетельствуют о наличии ограниченных условий для селективного восстановления железа. При использовании водорода селективное восстановление железа возможно только при температуре 750°C и ниже, однако при данной температуре равновесная степень металлизации железа составляет всего 6,74 %. Повышение температуры приводит к восстановлению совместно с железом ванадия и кремния, и при температуре 1150°C расчетная равновесная степень металлизации железа достигает своего максимума в 99,29 %. При этих условиях равновесные степени металлизации ванадия, кремния и титана составляют 100, 96,03 и 0,37 %.

Необходимо отметить, что согласно литературным данным, протекание восстановительных процессов в ильменитовых концентратах с использованием углерода затруднено и практически не наблюдается при температуре ниже 900°C, а образование карбидов железа титана и ванадия без наличия их контакта в виде

метала с углеродом практически невозможно. Принудительный запрет образования карбидов железа, ванадия и титана в системе позволил определить условия для селективного восстановления железа углеродом в условиях температуры 1150°C и ниже. При этом равновесная степень металлизации железа составляет 98,5 %. Повышение температуры выше 1150°C способствует восстановлению ванадия и титана.

Согласно полученным результатам термодинамического моделирования восстановления элементов из ильменитового концентрата водородом селективное восстановление железа возможно при температуре 700°C с равновесной степенью металлизации железа 90,08 %. Повышение температуры до 950°C способствует получению степени металлизации железа 99,27%, а кремния и ванадия равными 97,58 и 2,07%. Реакции восстановления кремния и ванадия в данных условиях, как и в случае варианта восстановления углеродом с запретом образования карбидов, вряд ли получают заметное развитие. В то же время восстановление железа водородом позволяет получать высокие степени металлизации при относительно низких значениях температуры по сравнению с карботермическим восстановлением. При этом водородом титан практически не восстанавливается.

Важно отметить, что термодинамическое моделирование не позволяет оценить вклад кинетики на процесс восстановления, и для оценки протекания процесса восстановления в условиях, приближенных к промышленным агрегатам, целесообразно провести экспериментальное исследование восстановления железа из ильменита углеродом и водородом в твердой фазе.

Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОФАЗНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА ИЗ ИЛЬМЕНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Результаты термодинамического моделирования являются оценочными, так как программный комплекс «Terra» предназначен для расчета равновесных состояний идеальных систем. Ильменитовый концентрат, представленный комплексным оксидом на основе железа и титана в минерале ильменит FeTiO_3 с примесями ванадия, кремния и алюминия, такой системой не является. В реальных условиях, как правило, скорость протекания твердофазных процессов не позволяет достичь глобального равновесия, и моделирование такой системы опирается преимущественно на описание экспериментальных исследований, что подчеркивает важность накопления эмпирического материала.

Как было показано при термодинамическом моделировании, селективное восстановление только железа с высокой степенью его металлизации из ильменитового концентрата углеродом невозможно организовать при контакте реагентов вследствие взаимодействия титана и ванадия с углеродом, что приводит к уменьшению их активности за счет образования карбидов и, следовательно, смещению равновесия в сторону образования продуктов реакции. Исключая контакт углерода с титаном и ванадием или создавая условия, при которых их контакт с углеродом будет минимальным, можно создать условия, при которых протекание реакции их восстановления будет невозможно, что позволит достигнуть высокой степени металлизации железа.

Согласно расчетам, использование водорода в качестве восстановителя при селективном восстановлении железа с получением его высокой степени металлизации, достигается при температурах ниже, чем при карботермическом восстановлении. При этом водород практически не растворим в продуктах реакции восстановления, что, несомненно, является преимуществом по сравнению с карботермическим процессом.

3.1. Экспериментальное исследование карботермического восстановления железа

3.1.1. Методика исследования карботермического восстановления железа

Исследования процесса карботермического восстановления железа из ильменитового концентрата заключались в твердофазном извлечении железа из кристаллической решетки ильменита с использованием в качестве восстановителя твердого углерода.

В качестве образцов для проведения экспериментов использовали прессованный ильменитовый концентрат в виде брикетов диаметром 2 сантиметра и высотой 0,5 сантиметра, масса которых составляла около 3 грамм. Образцы были получены методом прессования ильменитового концентрата фракцией $< 0,4$ мм на гидравлическом прессе с усилием прессования 222,93 МПа с добавлением связующего в виде парафина. Парафин после изготовления брикета выпаривали в интервале температур 200 – 300°C в течение часа, затем температуру повышали до 1000°C с целью спекания частиц в образце. В целях уменьшения возможности образования карбидов титана и ванадия углерод не использовался в качестве шихтового материала брикетов. В процессе экспериментов углерод контактировал с брикетом из ильменитового концентрата только по площади его поверхности.

Для проведения эксперимента в корундовый тигель помещали молотый графит, в который помещали образец так, чтобы обеспечивался контакт графита по всей поверхности образца. Массу образцов измеряли до и после эксперимента по восстановительному обжигу. Использование графита в качестве источника твердого углерода обусловлено его чистотой и отсутствием в нём летучих компонентов. В рабочее пространство печи сопротивления с графитовым нагревателем (печь Таммана) устанавливали корундовый тигель с шихтой, рисунок 3.1. Печь нагревали до температуры 900, 1000, 1100, 1200 и 1300°C и осуществляли изотермическую выдержку в течение 60, 120, 180, 240 и 300 минут. Контроль температуры внутри реакционной зоны осуществляли с использованием вольфрам-рениевой термопары ВР5/20. После выдержки печь отключали, образцы охлаждали вместе с печью до комнатной температуры.

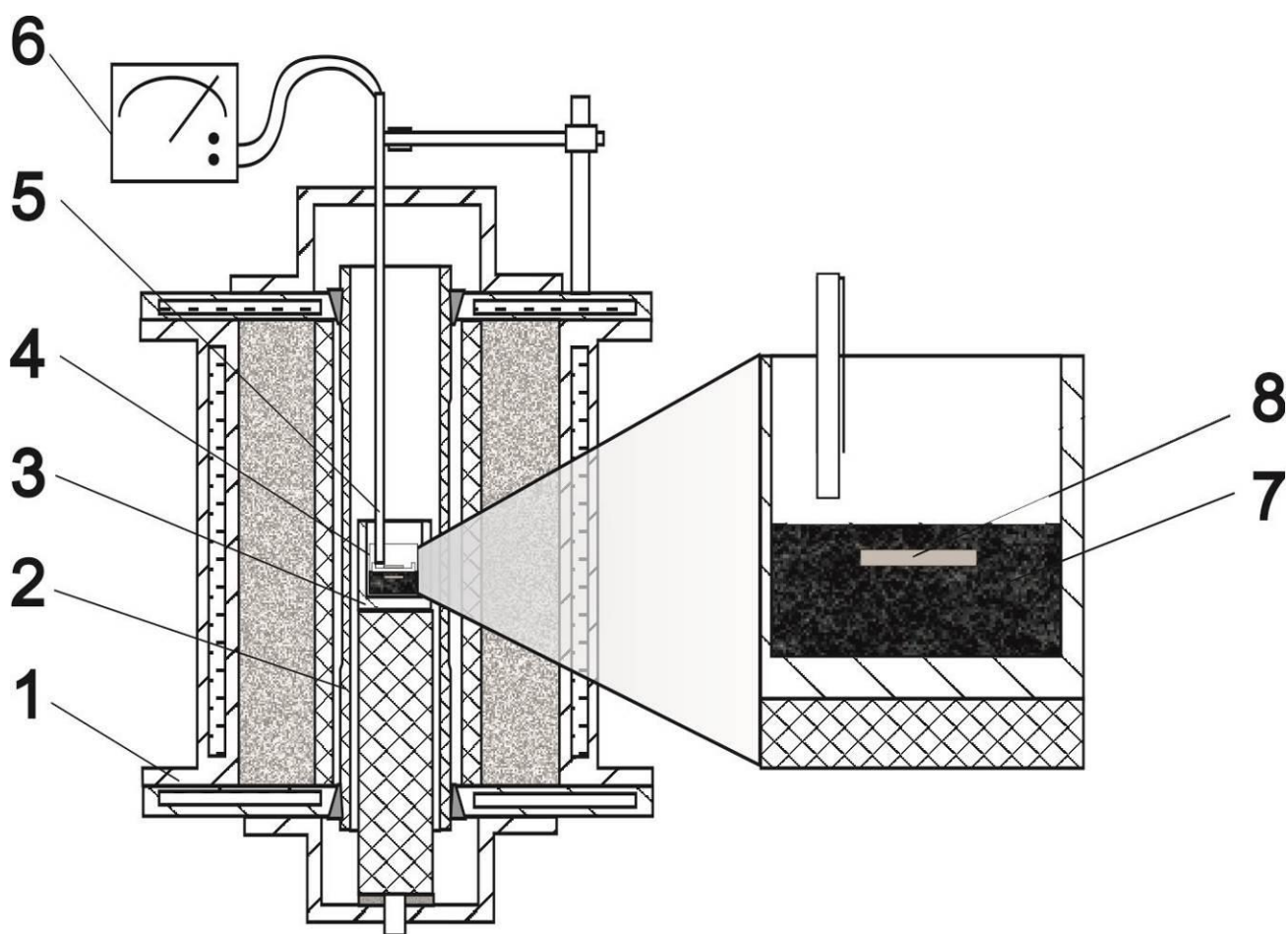


Рис. 3.1. Схема экспериментального исследования кинетики восстановления железа из ильменитового концентрата в герметизированной печи сопротивления (печи Таммана): 1- водоохлаждаемый корпус; 2 – графитовый нагреватель; 3 – графитовая подставка; 4 – корундовый тигель с образцами; 5 – термопара; 6 – мультиметр; 7 – графит; 8 – образец.

Полученный образец делили на 2 части по его диаметру. Часть образца измельчали с использованием агатовой ступки для проведения рентгенофазового анализа на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV, оснащенного рентгеновской трубкой с медным анодом и высокоскоростным детектором D-teX Ultra. Напряжение и ток рентгеновской трубки составляли 40 кВ и 30 мА соответственно. Съемку проводили со скоростью 5 градусов в минуту в диапазоне углов 2θ от 5 до 90 градусов. Расшифровку дифрактограмм

выполняли в программе PDXL с использованием базы кристаллографических данных PDF2 2009 года.

Вторую часть образца заливали эпоксидной смолой, шлифовали и исследовали на оптическом и растровом электронном микроскопах. Визуализацию распределения элементов и исследование элементного состава фаз определяли микрорентгеноспектральным методом с использованием энерго-дисперсионного детектора Oxford INCA X-max 80 на растровом электронном микроскопе JSM-6460LV фирмы JEOL.

3.1.2. Результаты экспериментальных исследований карботермического восстановления

В результате восстановительного обжига образцов ильменитового концентрата наблюдалось уменьшение массы (таблица 3.1), что свидетельствует о протекании процесса восстановления за счет извлечения кислорода. С увеличением температуры и продолжительности выдержки наблюдается увеличение потери массы. После эксперимента цвет поверхности образцов изменился со светлосерого до эксперимента на тёмносерый после эксперимента. На поверхности образцов, контактировавших по поверхности с графитом при температуре 1300°C, наблюдается золотистый оттенок, что явилось следствием образования на поверхности карбонитридов титана. С увеличением времени выдержки золотистая окраска становится более яркой, рисунок 3.2.

В результате восстановления в зернах ильменита по всему объему образцов происходит выделение металлической фазы, рисунок 3.3. При этом, как и следовало ожидать, максимальное количество металла образовалось вблизи поверхности контакта восстановителя и ильменита. В образцах с малой изотермической выдержкой площадь, занимаемая металлом, постепенно уменьшалась по мере удаления от плоскости контакта. При большем увеличении удастся рассмотреть несколько оксидных фаз, отличающихся составом, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа.

Изменение массы в образцах ильменитового концентрата
в результате восстановительного обжига, %.

τ , мин	T , °C				
	900	1000	1100	1200	1300
60	9,45	10,32	13,44	14,73	15,94
120	11,52	11,93	13,92	15,6	16,35
180	11,95	12,29	14,57	16,09	17,26
240	12,13	13,03	15,26	16,43	17,77
300	14,45	15,01	15,47	16,64	18,08

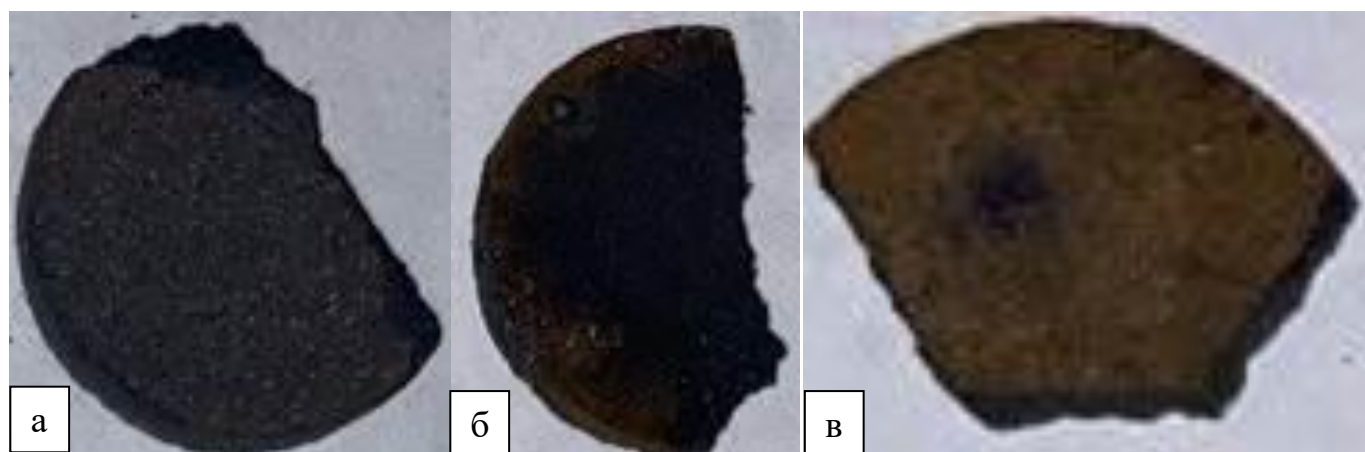


Рис. 3.2. Вид образцов после изотермической выдержки при температуре 1300 °C в контакте с углеродом по поверхности: а – 1 час; б – 2 часа; в – 5 часов.

При исследовании дифрактограмм образцов, полученных в результате экспериментов, в зависимости от температуры и времени изотермической выдержки наблюдаются фазы: ильменит ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$) [98], металлическое железо [99], рутил (TiO_2) [100], дититанат железа ($\text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2$) [101] и аносовит (Ti_3O_5) [102]. Данные дифрактограмм приведены в относительной интенсивности, где пик максимальной интенсивности на дифракционной картине образца был принят за единицу.

В результате протекания процесса восстановления при температуре 900°C образуются продукты реакции – металлическое железо и рутил, а также наблюдается большое количество ильменита, рисунок 3.4. При длительности изотермической выдержке 300 минут основной фазой остается ильменит, что свидетельствует о низкой скорости протекания реакции. С увеличением времени выдержки увеличивается количество продуктов реакции восстановления, что подтверждается

увеличением интенсивности дифракционных пиков. При этой температуре в металлическую фазу переходит только железо, а титан и ванадий остаются в оксидной фазе, рисунок 3.5, таблица 3.2. Выделившийся диоксид титана находится вблизи частиц металлического железа, что является следствием распада твердого раствора ильменита за счет протекания процесса восстановления. В фазе рутила увеличивается количество ванадия по сравнению с ильменитом, что связано с уменьшением массы оксида за счет выделения железа в отдельную металлическую фазу.

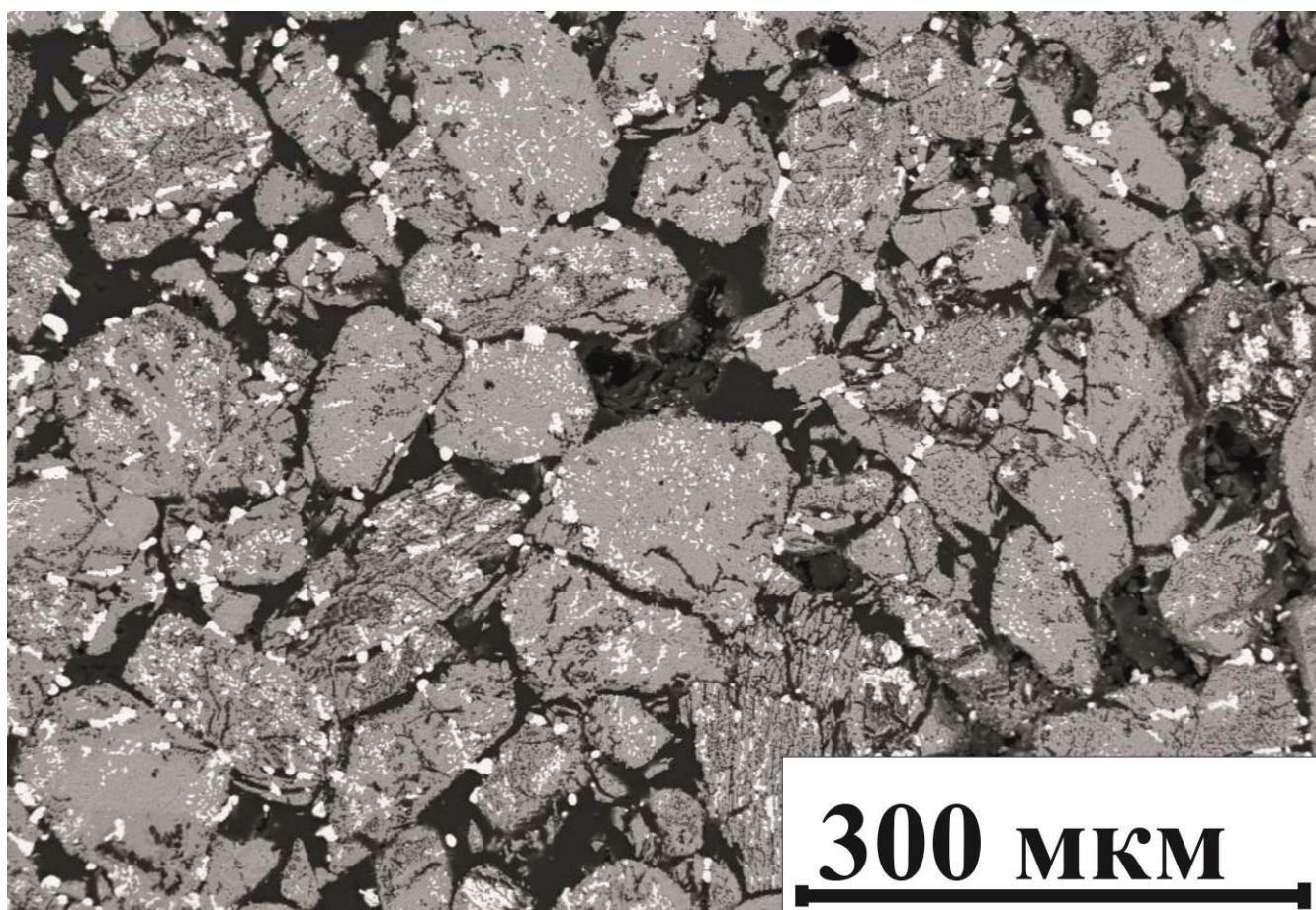


Рис. 3.3. Выделение металлической фазы внутри образца после изотермической выдержки 180 минут при температуре 1200°C.

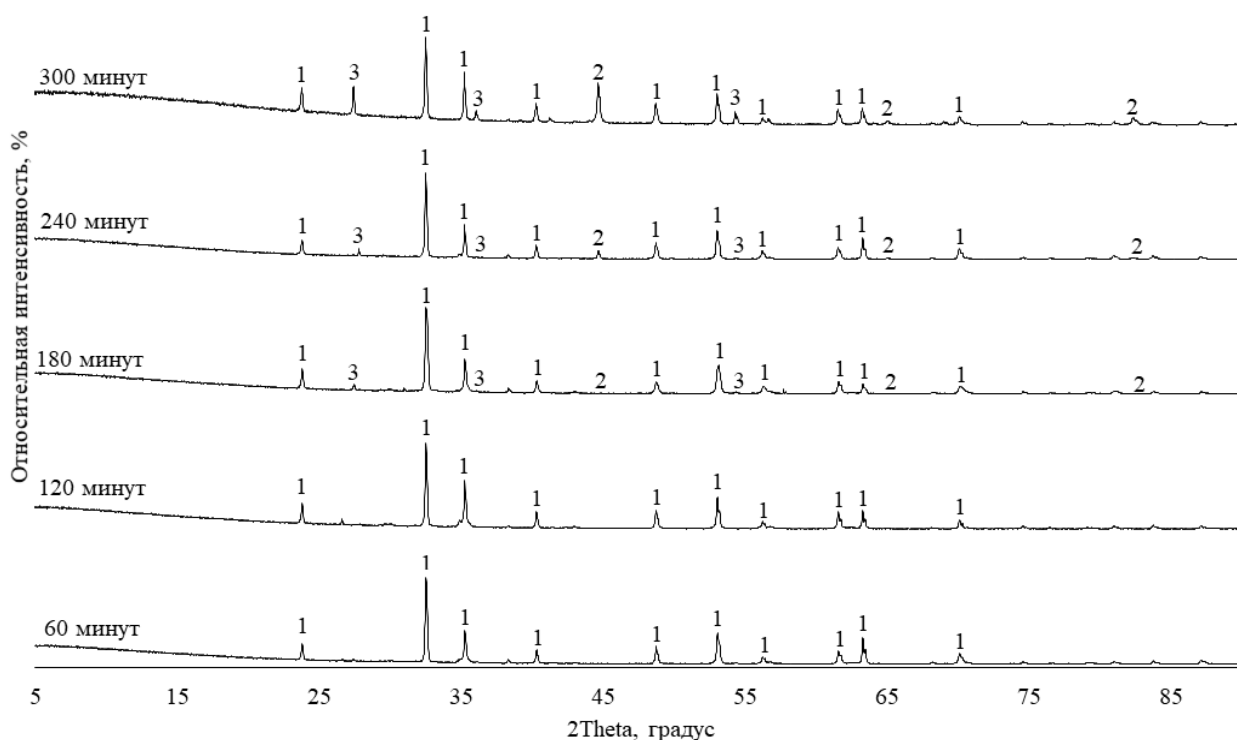


Рис. 3.4. Результаты фазового анализа образцов ильменитового концентрата после изотермической выдержке при температуре 900°C:

1 – $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$; 2 – Fe; 3 – TiO_2 .

Повышение температуры изотермической выдержки до 1000°C приводит к увеличению скорости реакции восстановления, что подтверждается наличием более интенсивных дифракционных пиков рутила и железа, а также уменьшением интенсивности пика ильменита по сравнению с результатами при температуре 900°C (рисунок 3.6). При температуре 1000°C в металлическую фазу переходит только железо, а титан и ванадий остаются в оксидной фазе (рисунок 3.7 таблица 3.3). В образцах с изотермической выдержкой 120, 180, 240 и 300 минут помимо железа и рутила наблюдается фаза дититаната железа ($\text{FeO}\cdot 2\text{TiO}_2$), которая обнаруживается и при исследовании образцов с использованием микрорентгеноспектрального анализа. Выделение фазы дититаната железа происходит аналогично выделению рутила, то есть вблизи частиц металлической фазы.

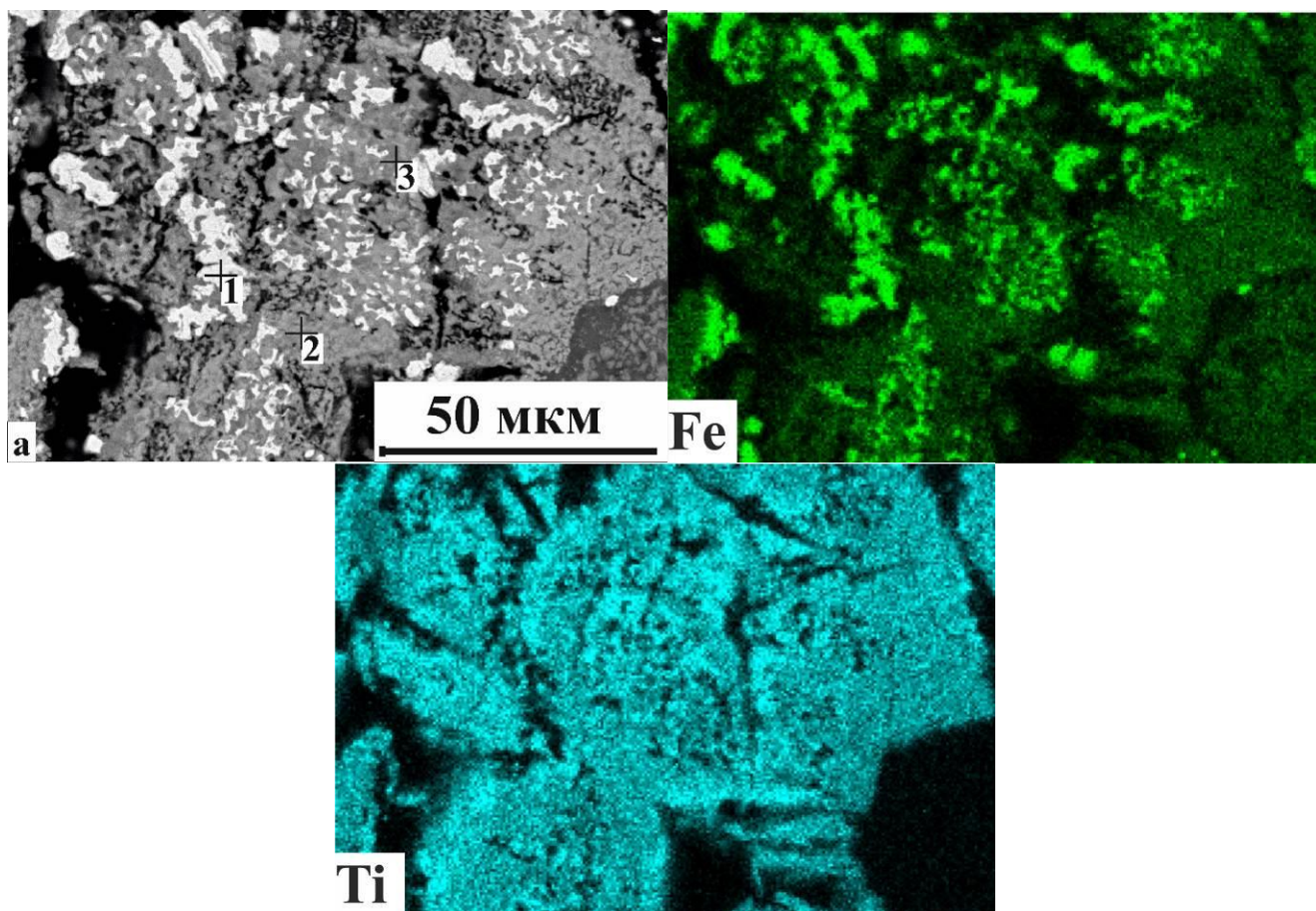


Рис. 3.5. Изменения в зерне ильменита после изотермической выдержки 60 минут при температуре 900 °С (таблица 3.2)

Таблица 3.2

Состав фаз после изотермической выдержки 60 минут при температуре 900 °С, ат. %.

Спектр	O	Ti	V	Fe	Фаза
1	9,8	3,1	0,0	87,1	Fe
2	72,8	14,5	0,1	12,6	FeO·TiO ₂
3	74,8	22,5	0,3	2,4	TiO ₂

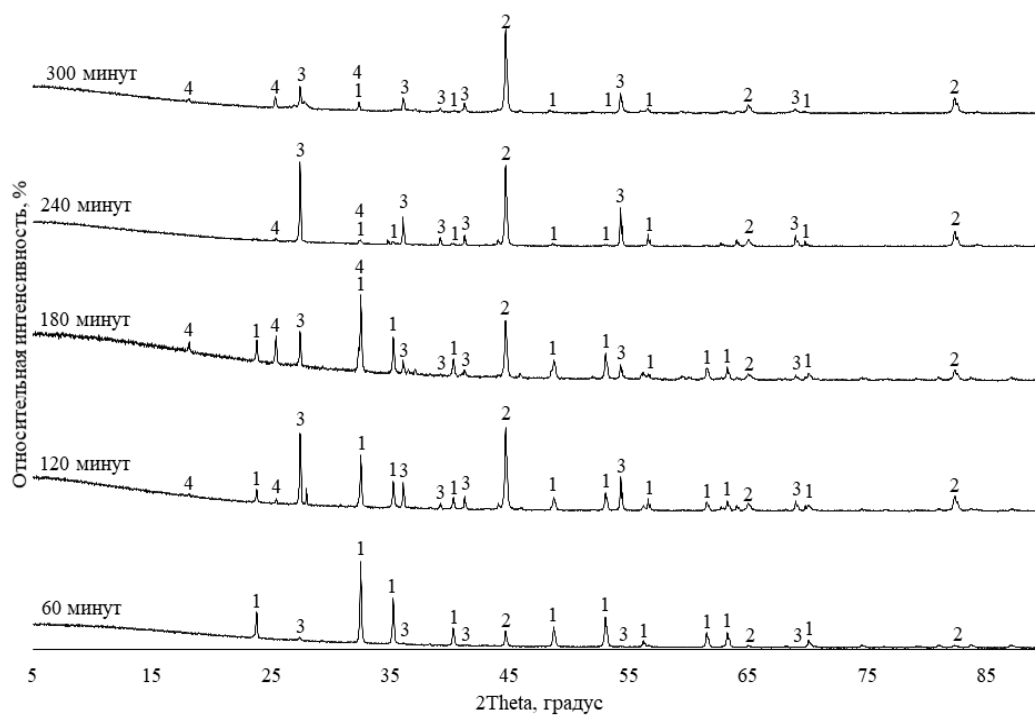


Рис. 3.6. Результаты фазового анализа образцов ильменитового концентрата после изотермической выдержки при температуре 1000°C:
 1 – $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$; 2 – Fe; 3 – TiO_2 ; 4 – $\text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{O}_5$.

В условиях изотермической выдержки при температуре 1100°C основными фазами являются металлическое железо и дититанат железа $\text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2$, рисунок 3.8. Вследствие близости дифракционной картины фаз дититаната железа $\text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2$ и аносовита Ti_3O_5 наличие в образцах первого подтверждалось результатами микрорентгеноспектрального анализа. При данных условиях фаза ильменита наблюдается только при изотермической выдержке в 60 минут, однако он обнаруживается и при более длительной выдержке в крупных частицах рудных зерен, рисунок 3.9, таблица 3.4. Дититанат железа в мелких частицах рудного зерна занимает практически всю площади оксида, а в крупных зернах он окружает окаймляющей оболочкой зерно фазы ильменита. При анализе распределения элементов в области металлической фазы выявляется ванадий, который, по-видимому, частично восстанавливается и переходит в металлическую фазу. Однако, при анализе состава частицы металла в точке он не обнаруживается. Титан при этом не восстанавливается и остается в оксидной фазе.

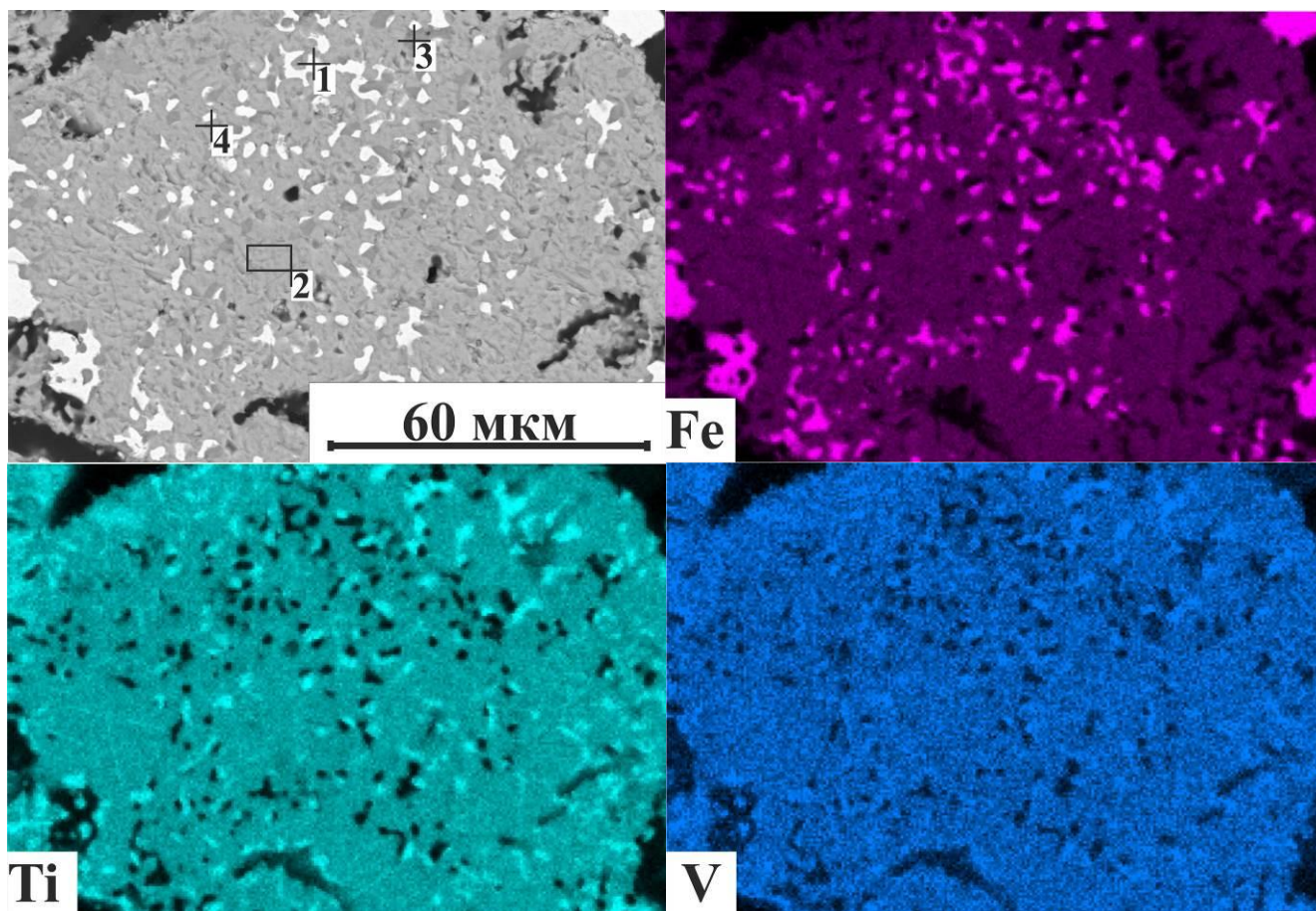


Рис. 3.7. Изменения в зерне ильменита после изотермической выдержки 180 минут при температуре 1000°C (таблица 3.3)

Таблица 3.3

Состав фаз после изотермической выдержки 180 минут при температуре 1000 °С, ат. %.

Спектр	O	Ti	V	Fe	Фаза
1	13,4	4,4	0,0	82,2	Fe
2	69,3	16,6	0,2	14,0	FeO·TiO ₂
3	71,6	25,4	0,5	2,6	TiO ₂
4	66,1	22,6	0,4	10,9	FeO·2TiO ₂

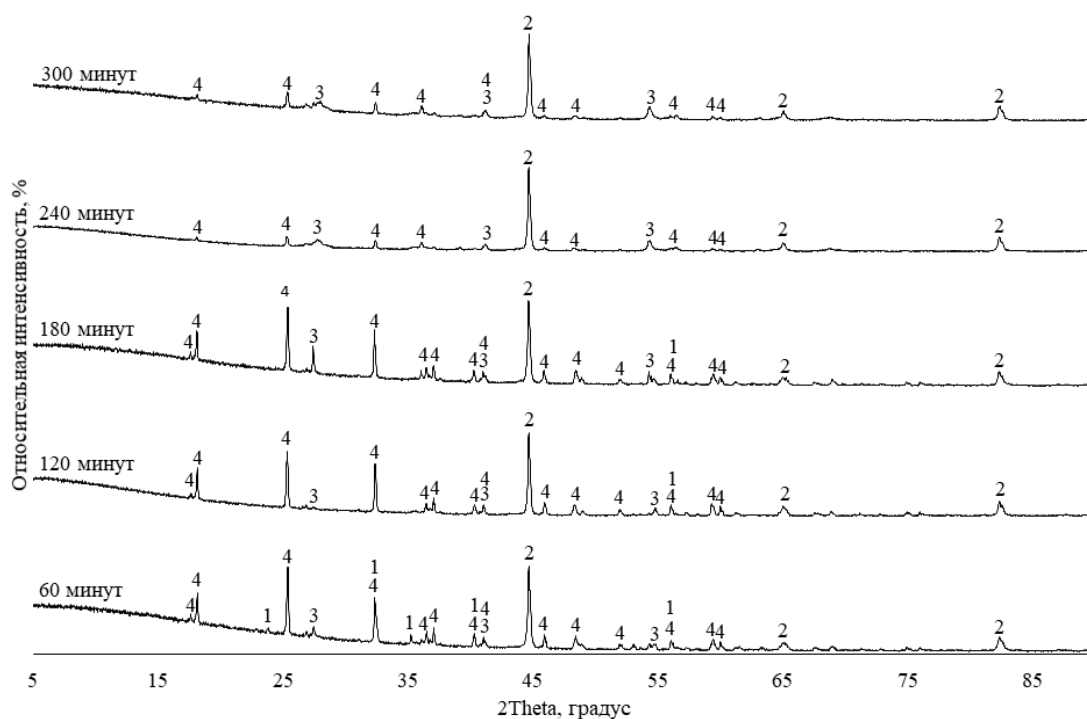


Рис. 3.8. Результаты фазового анализа образцов ильменитового концентрата, после изотермической выдержке при температуре 1100°C:
 1 – FeO·TiO₂; 2 – Fe; 3 – TiO₂; 4 – FeO·2TiO₂/Ti₃O₅.

Фазовый состав образцов, полученных при температуре 1200°C (рисунок 3.10) мало отличается от результатов, полученных при температуре 1100°C, за исключением отсутствия на дифрактограммах фаз ильменита и рутила. В условиях длительной изотермической выдержки 180, 240 и 300 минут методом микрорентгеноспектрального анализа в образце обнаруживается фаза безжелезистого оксида титана аносовита Ti₃O₅ (рисунок 3.11, таблица 3.5). Появление аносовита является следствием довосстановления железа из дититаната железа и, по-видимому, частичного восстановления титана от Ti⁴⁺ до Ti²⁺ в решетке оксида. Титан при этой температуре не восстанавливается до металла, а ванадий, как и при температуре 1100°C, частично восстанавливается и переходит в металлическую фазу.

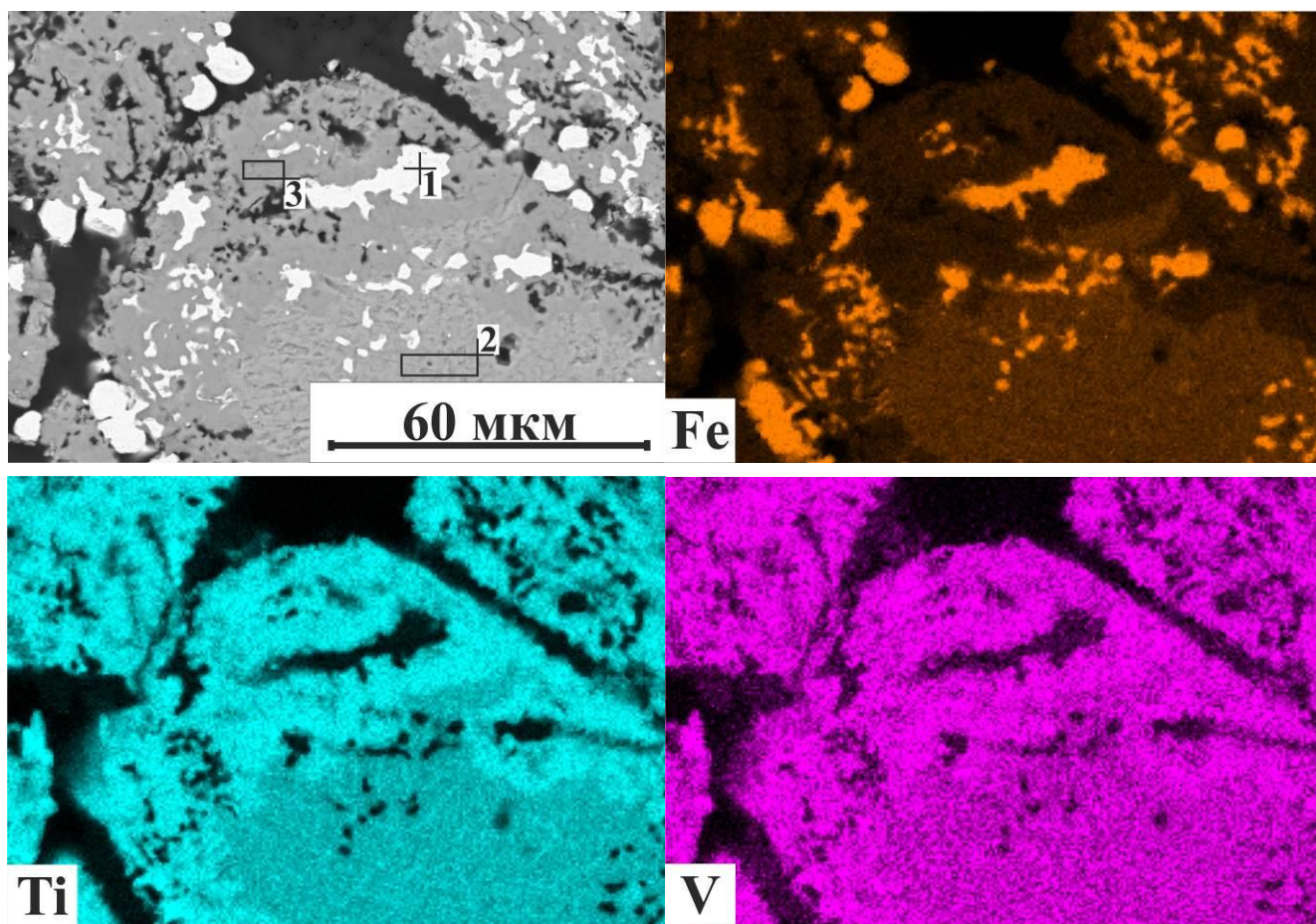


Рис. 3.9. Изменения в зерне ильменита после изотермической выдержки 180 минут при температуре 1100 °С (таблица 3.4)

Таблица 3.4

Состав фаз после изотермической выдержки 180 минут при температуре 1100 °С, ат.%.
 при температуре 1100 °С, ат.%.

Спектр	O	Ti	V	Fe	Фаза
1	10,2	2,6	0,0	87,1	Fe
2	70,0	16,6	0,3	13,1	FeO·TiO ₂
3	69,9	21,9	0,4	7,8	FeO·2TiO ₂

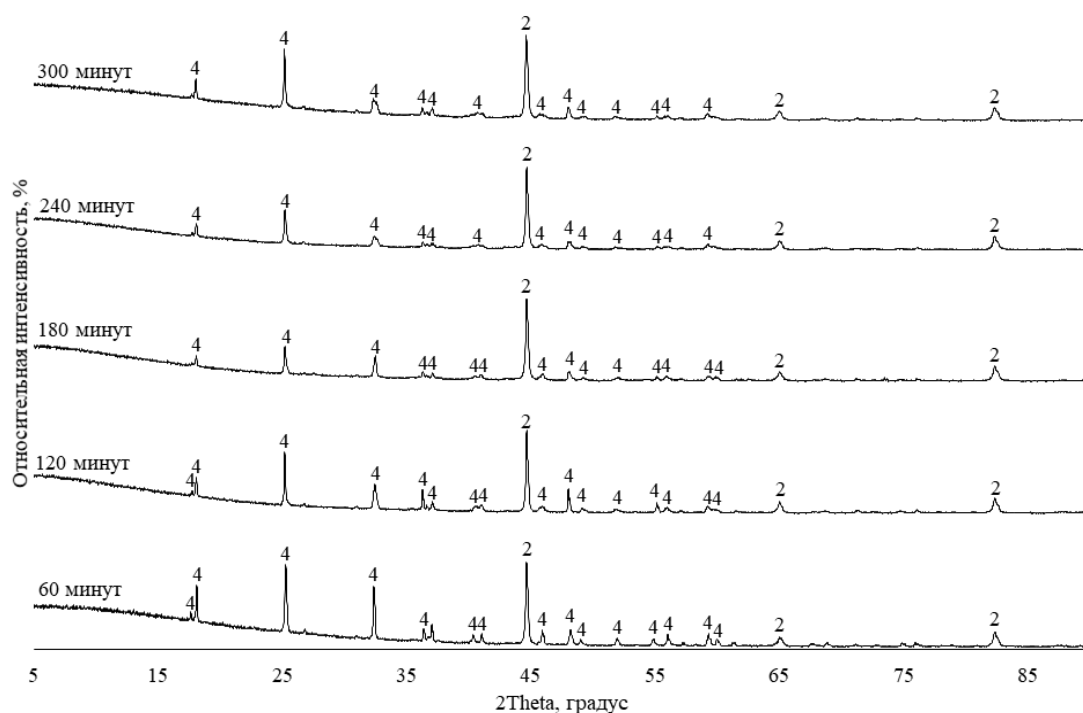


Рис. 3.10. Результаты фазового анализа образцов ильменитового концентрата, после изотермической выдержке при температуре 1200°C:

2 – Fe; 4 – FeO·2TiO₂/Ti₃O₅.

Продуктами реакции восстановления при температуре 1300°C (рисунок 3.12) являются металлическое железо и аносовит Ti₃O₅, причем дифракционная картина образцов при увеличении длительности изотермической выдержки практически не изменяется, что свидетельствует о завершении процесса восстановления еще при 60 минутной выдержке. В аносовите при температуре 1300°C и выдержке 60 минут наблюдается небольшое количество железа (1,5 ат. %), тогда как при температуре 1200°C и выдержке 180 минут его количество составляет 4 ат. %, что связано, по-видимому, с его равновесной концентрацией при данных условиях. С увеличением изотермической выдержки происходит снижение массы образца, что связано, по-видимому, с восстановлением титана, что подтверждается еще и образованием карбонитридов на поверхности брикета. В данных условиях ванадий и титан частично восстанавливаются и переходят в металлическую фазу, что подтверждается их наличием при анализе микрорентгеноспектральным методом.

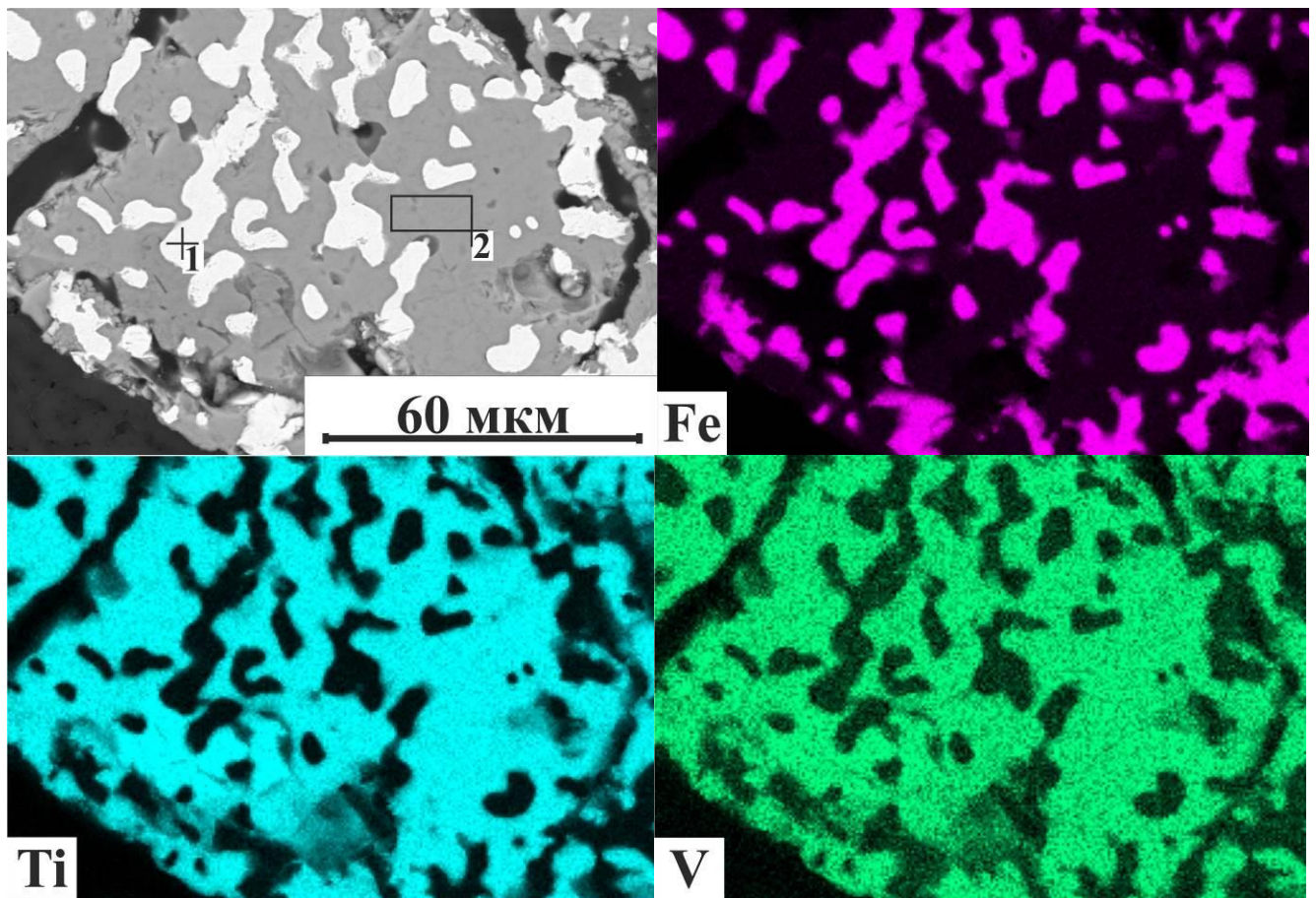


Рис. 3.11. Изменения в зерне ильменита после изотермической выдержки 180 минут при температуре 1200°C (таблица 3.5).

Таблица 3.5

Состав фаз после изотермической выдержки 180 минут
при температуре 1200°C, ат. %.

Спектр	O	Ti	V	Fe	Фаза
1	9,4	2,1	0,0	88,4	Fe
2	69,3	26,3	0,4	4,0	Ti ₃ O ₅

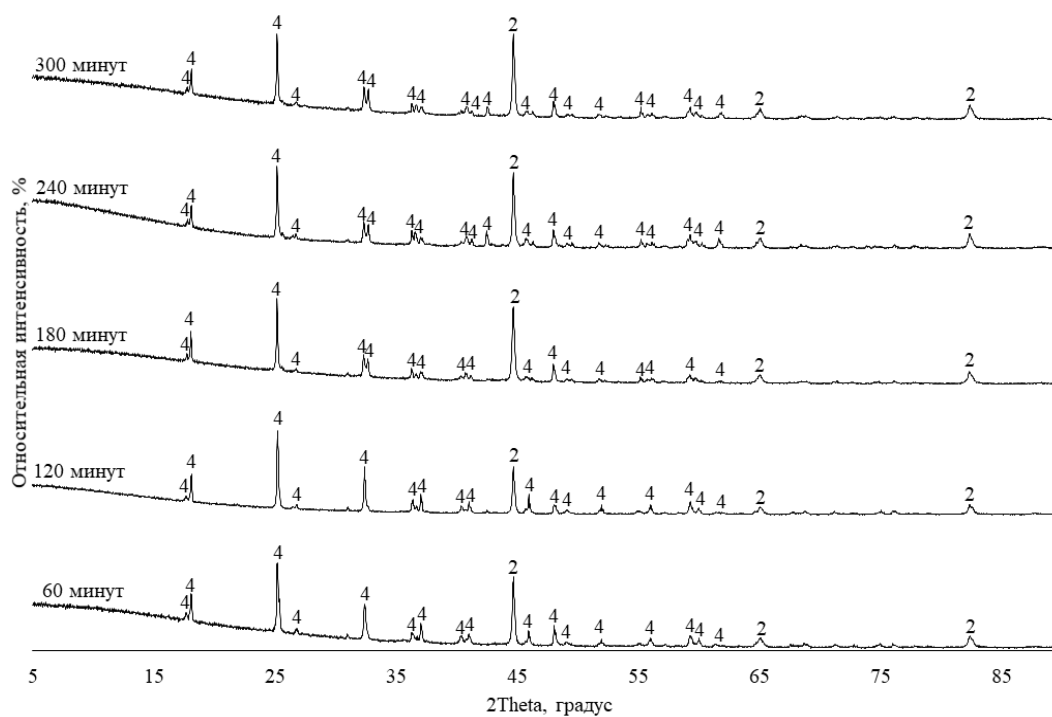


Рис. 3.12. Результаты фазового анализа образцов ильменитового концентрата, после изотермической выдержке при температуре 1300°C:

2 – Fe; 4 – $\text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{O}_5$.

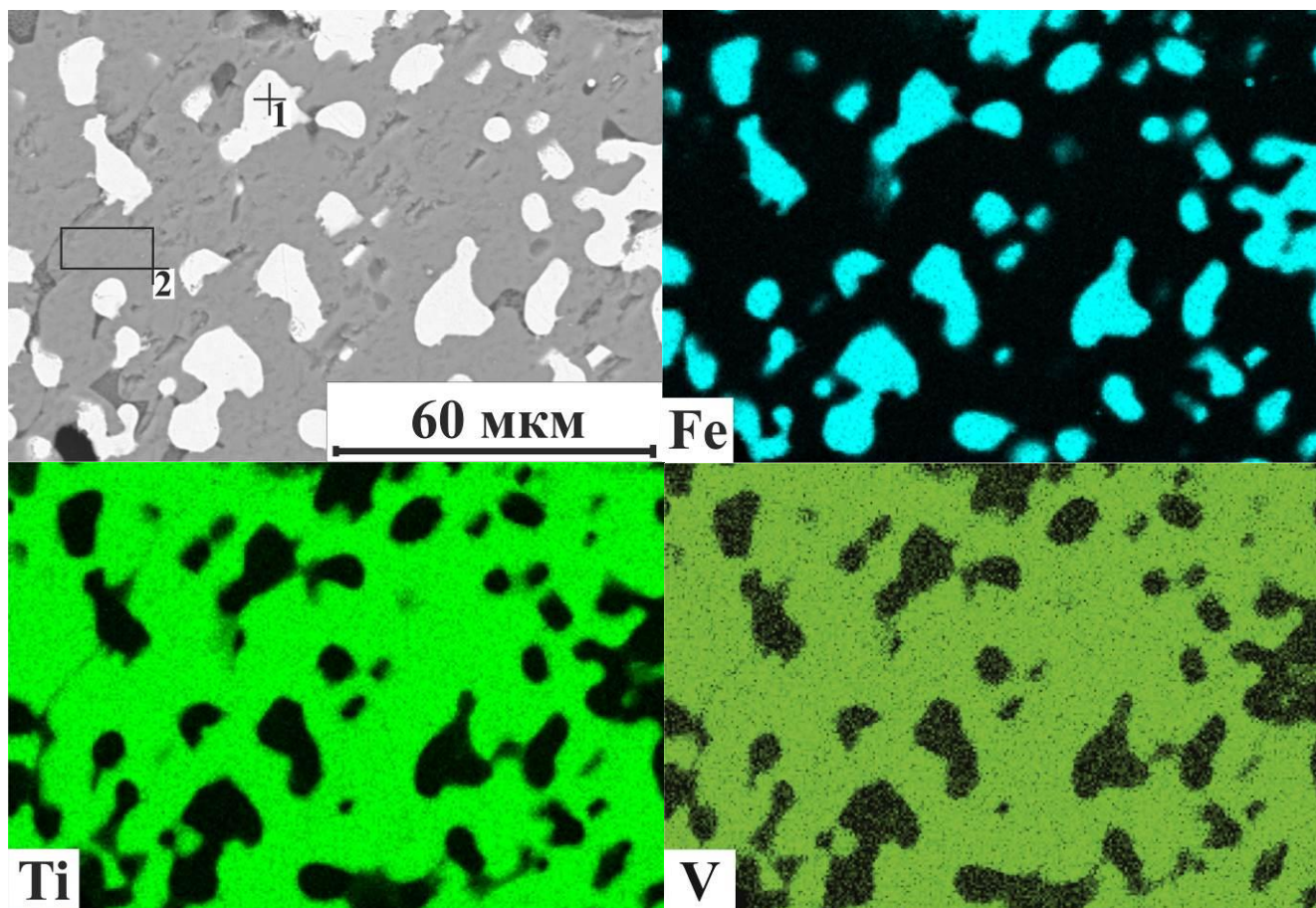


Рис. 3.13. Изменения в зерне ильменита после изотермической выдержки 60 минут при температуре 1300°C (таблица 3.5).

Таблица 3.5

Состав фаз после изотермической выдержки 180 минут при температуре 1200 °С, ат.%.
 Состав фаз после изотермической выдержки 180 минут при температуре 1200 °С, ат.%.

Спектр	O	Ti	V	Fe	Фаза
1	0,0	2,2	0,1	97,7	Fe
2	71,3	26,7	0,5	1,5	Ti ₃ O ₅

3.2. Экспериментальное исследование восстановления железа водородом.

3.2.1. Методика исследования восстановления железа водородом

Для проведения эксперимента ильменитовый концентрат подвергали окислительному обжигу при температуре 1000°C и выдержке при этой температуре в течении 60 минут. Из обожжённого ильменитового концентрата делали навеску

массой 100-150 мг и помещали в корундовый тигель. Тигель с ильменитовым концентратом накрывали крышкой и помещали на столик установки термического анализа, затем закрывали камеру установки (рисунок 3.14).

Для очистки рабочей камеры установки от кислорода воздуха ее продували аргоном с расходом 60 мл в минуту в течении 30 минут, затем включали подачу с таким же расходом газовой смеси Ar-H₂ с содержанием водорода 10 об. % (далее Ar-H₂(10 %)) и производили нагрев установки со скоростью 5°C в минуту до температуры 900, 1000, 1100 и 1200°C. При этой температуре выдерживали до выхода на плато по изменению массы (достижения равновесия). После выхода на плато отключали подачу газовой смеси Ar-H₂ и включали подачу аргона с таким же расходом, рабочую камеру установки с образцом охлаждали до комнатной температуры со скоростью 10°C в минуту. Таким образом, время изотермической выдержки для температуры 900°C составило 15 часов, и для 1000, 1100 и 1200°C 10 часов. Для получения промежуточных результатов проводили эксперименты по описанной ранее методике и временем изотермической выдержки 7.5, 5, 5 и 3 часа для температур 900, 1000, 1100 и 1200°C соответственно.

Полученные в результате экспериментов образцы исследовали методами рентгенофазового анализа, оптической и электронной микроскопии. Методика подготовки и анализа образцов подробно описана в главе 3 пункт 3.1.1.

После анализа результатов, полученных на установке термического анализа, выбирали температуру для проведения экспериментов с чистым водородом. Эксперименты с чистым водородом проводили с использованием прессованного ильменитового концентрата, изготовление которого описано в главе 3 пункт 3.1.1.

Для проведения эксперимента брикет ильменитового концентрата размещали на подложке с отверстиями и загружали в реактор установки, рисунок 3.14. После этого реактор накрывали фланцем, герметизировали и нагревали рабочее пространство печи до заданной температуры в потоке аргона с расходом 0.5 литров в минуту. После достижения требуемой температуры отключали подачу аргона и включали подачу водорода с расходом 5 литров в минуту. В процессе продувки водородом фиксировали изменение массы образца и после выхода на плато

отключали подачу водорода. Затем отключали печь и охлаждали образец до комнатной температуры в атмосфере аргона с расходом 0.5 литра в минуту.

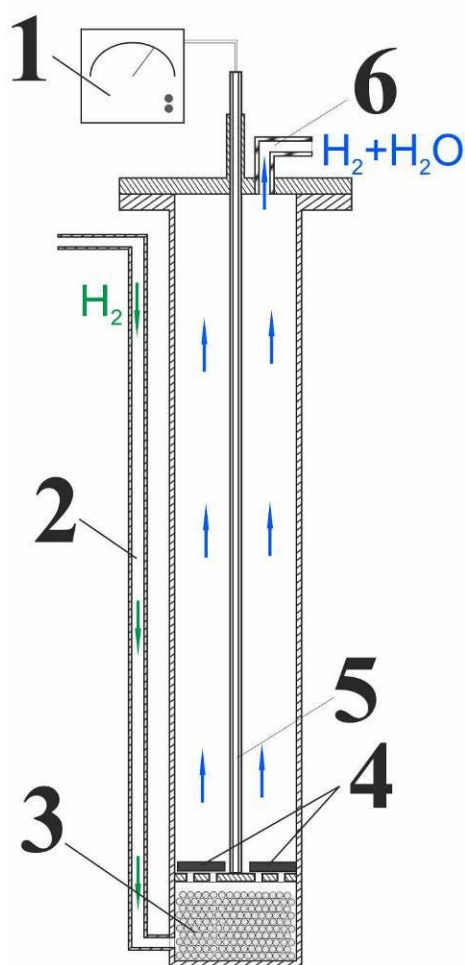


Рис. 3.14. Схема экспериментального исследования восстановления железа из ильменитового концентрата водородом: 1- мультиметр; 2 –тракт подачи водорода; 3 – корундовые шары для равномерного газораспределения; 4 – брикеты из ильменитового концентрата; 5 – термопара; 6 – тракт отвода отходящих газов.

Полученный образец делили на 2 части по диаметру. Часть образца измельчали с использованием агатовой ступки для проведения рентгенофазового анализа, а вторую часть заливали эпоксидной смолой, шлифовали и исследовали на оптическом и растровом электронном микроскопах.

3.2.2. Результаты экспериментальных исследований водородного восстановления

В результате восстановления при продувке ильменитового концентрата водородом наблюдалось уменьшение массы (рисунок 3.15), что свидетельствует о протекании процесса восстановления за счет извлечения кислорода. С увеличением температуры и продолжительности выдержки наблюдается увеличение потери массы, изменение которой при приближении к равновесию уменьшается. Изменения массы после завершения эксперимента при температурах 900 и 1000 °С одинаково и составляет около 12,5 масс. %, однако время, затраченное на процесс, составляет 17 и 13 часов соответственно. Потеря массы при температурах 1100 и 1200 °С составила около 13 и 14,5 масс. % за время 13,65 и 13,98 часов соответственно. В результате эксперимента изменился цвет образцов с серого на светло-серый при температуре 900 и 1000 °С и темносерый при температуре 1100 и 1200 °С.

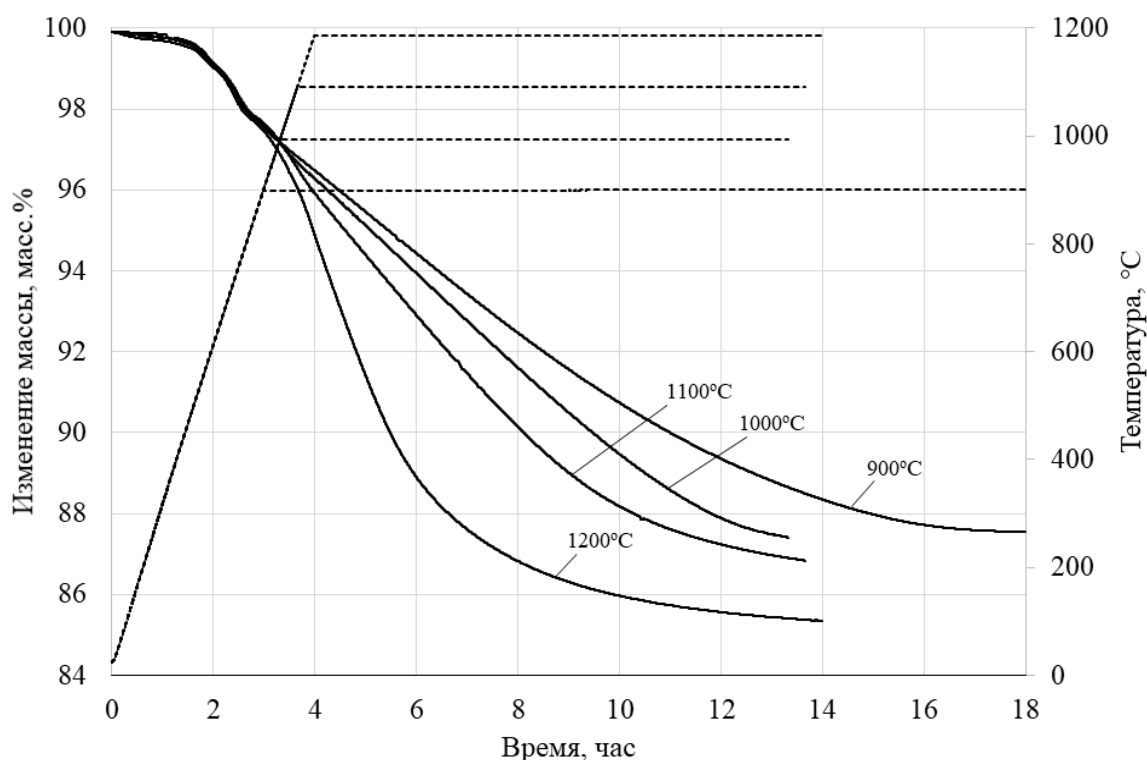


Рис. 3.15. Изменение массы при восстановительном обжиге ильменитового концентрата газовой смесью Ar-H₂(10 %).

На дифрактограммах образцов после восстановительного обжига с использованием газовой смеси Ar-H₂(10%) можно отметить, что при температуре 900 и 1000°C продуктами являются фазы железа и рутила, а при 1100 и 1200°C железа и аносовита (рисунки 3.16, 3.17). С учетом выхода на плато по изменению массы и наличию двух фаз продуктов реакции на дифрактограммах можно считать, что система достигла или максимально приблизилась к равновесию.

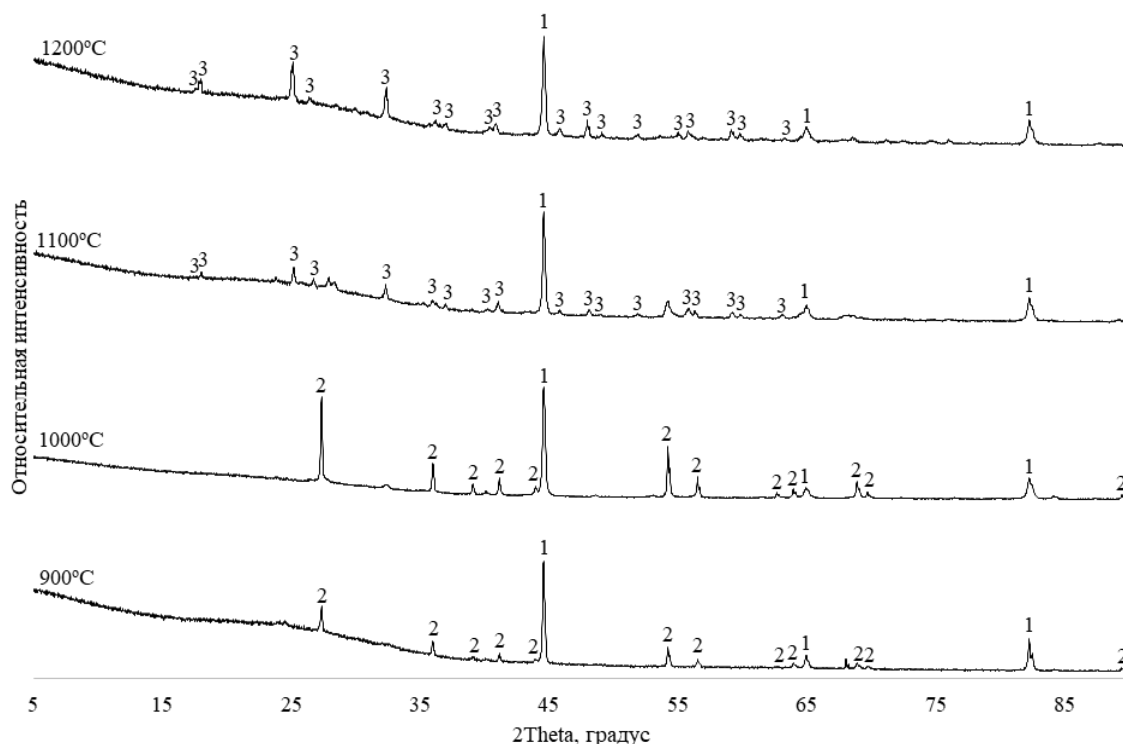


Рис. 3.16. Результаты фазового анализа образцов ильменитового концентрата при температуре и времени изотермической выдержки 900°C – 15 часов, 1000, 1100 и 1200°C – 10 часов: 1 – Fe; 2 – TiO₂ 3 – Ti₃O₅.

Согласно результатам рентгенофазового анализа при восстановительном обжиге с использованием газовой смеси Ar-H₂(10%) и температуре 900 и 1000°C продукты процесса восстановления аналогичны продуктам при карботермическом восстановлении. Таким образом, восстановление железа из ильменита сопровождается совместным выделением фазы рутила TiO₂ без образования промежуточных фаз. Однако характер выделения металлической фазы отличается от результатов карботермического восстановления рисунки 3.18, 3.19. В данных случаях

часть металла выделяется на поверхности рудного зерна, формируя как бы оболочку из металла. Ввиду малого количества железа в исходном ильмените полное покрытие рудного зерна оболочкой невозможно.

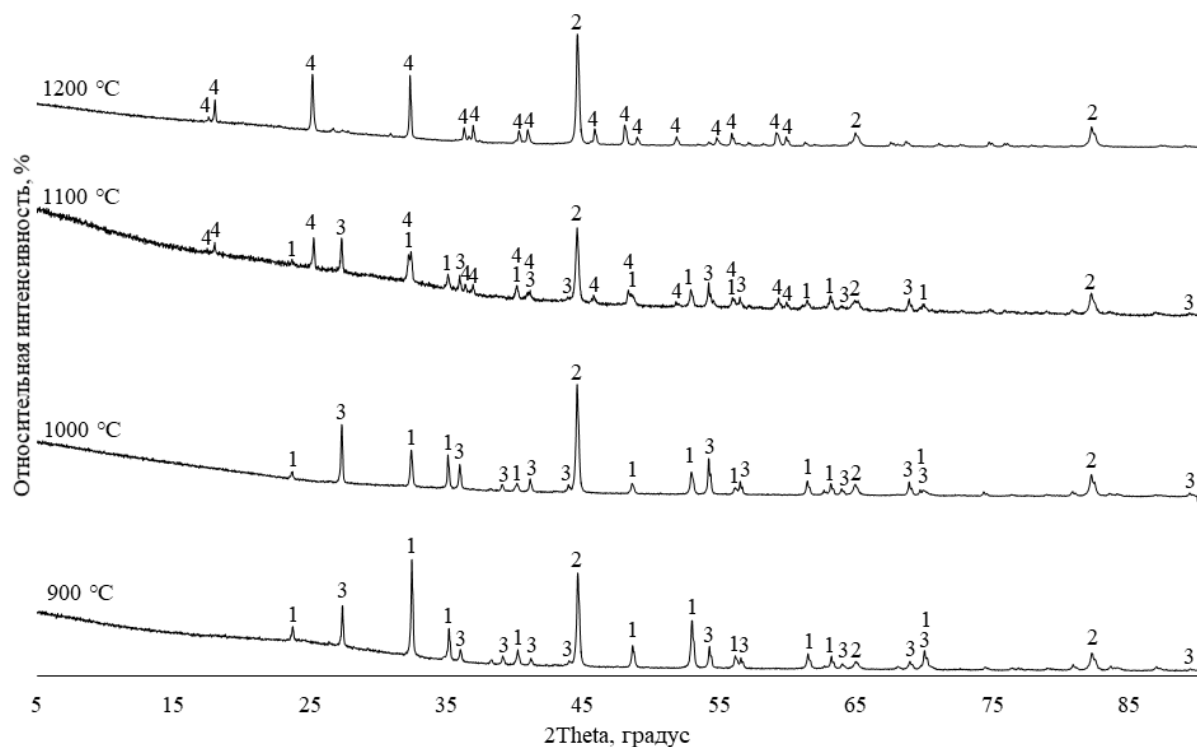


Рис. 3.17. Результаты фазового анализа образцов ильменитового концентрата при температуре и продолжительности изотермической выдержки:

900°C – 7.5 часов, 1000 и 1100°C – 5 часов, 1200°C – 3 часа:

1 – FeO·TiO₂; 2 – Fe; 3 – TiO₂; 4 – FeO·2TiO₂/Ti₃O₅.

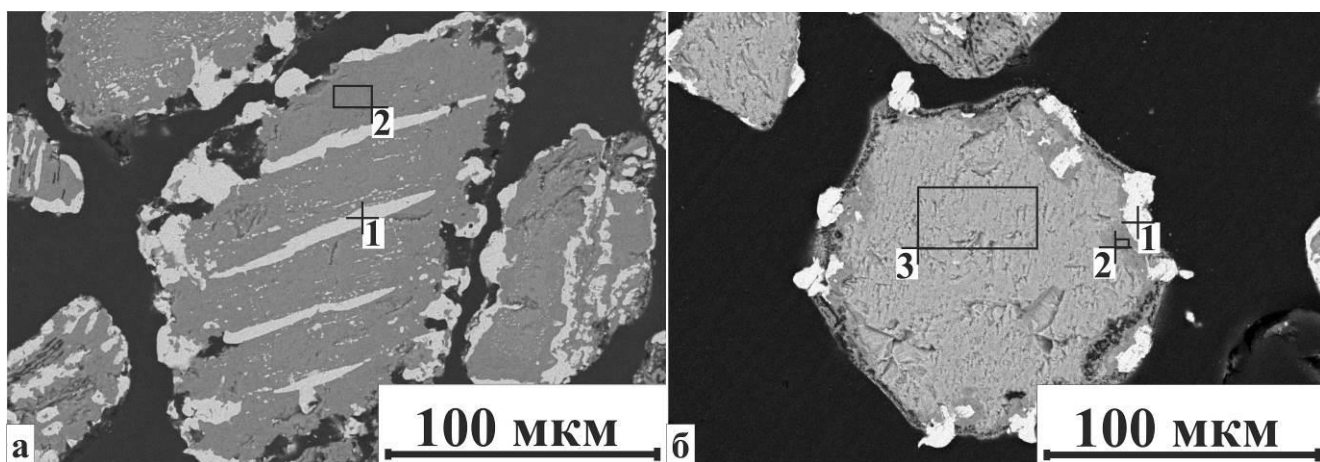


Рис. 3.18. Изменения в зерне ильменита после изотермической выдержки:

а – 15 часов и б – 7.5 часа при температуре 900 °C (таблица 3.6).

Состав фаз после изотермической выдержки 15 часов минут
при температуре 900 °С, ат. %.

Рисунок	Спектр	O	Ti	V	Fe	Фаза
3.18 – а	1	8,5	2,3	0,0	89,1	Fe
	2	74,0	25,4	0,3	0,2	TiO ₂
3.18 – б	1	16,5	2,5	0,0	81,1	Fe
	2	70,0	27,1	0,2	2,6	TiO ₂
	3	70,9	14,7	0,2	14,2	FeO·TiO ₂

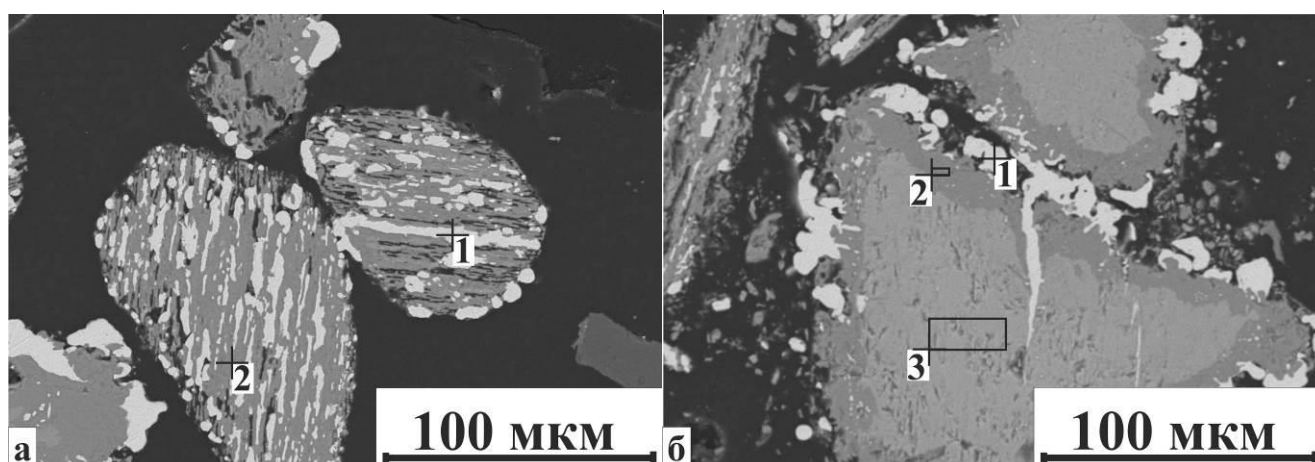


Рис. 3.19. Изменения в зерне ильменита после изотермической выдержки:
а – 10 часов и б – 5 часов при температуре 1000 °С (таблица 3.7).

Состав фаз после изотермической выдержки: а – 15 часов и б – 7.5 часа
при температуре 1000 °С, ат. %

Рисунок	Спектр	O	Ti	V	Fe	Фаза
3.19 – а	1	5,9	1,9	0,1	92,1	Fe
	2	71,4	27,8	0,4	0,4	TiO ₂
3.19 – б	1	16,2	1,7	0,0	82,0	Fe
	2	74,0	25,4	0,3	0,3	TiO ₂
	3	72,9	12,9	0,2	14,0	FeO·TiO ₂

В центре рудного зерна также наблюдается металлическая фаза, которая образовалась, по-видимому, на поздних стадиях восстановления, рисунки 3.18б, 3.19б. По результатам микрорентгеноспектрального анализа фаз (таблицы 3.6 и 3.7) в таких условиях наблюдается восстановление только железа, а ванадий и титан при этом остаются в оксидной фазе.

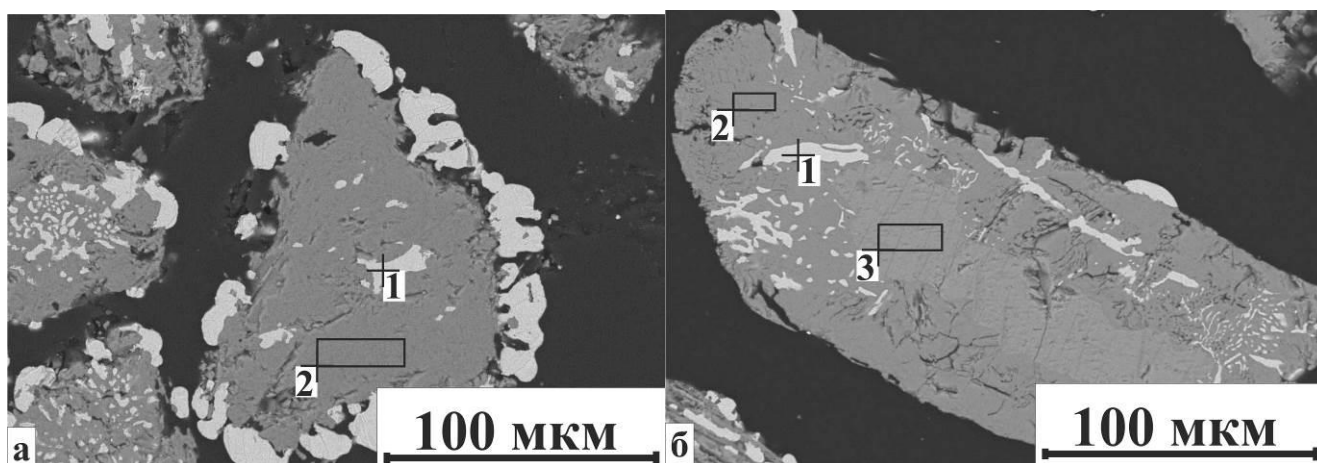


Рис. 3.20. Изменения в зерне ильменита после изотермической выдержки:
а – 10 часов и б – 5 часов при температуре 1100 °С (таблица 3.8).

Таблица 3.8

Состав фаз после изотермической выдержки:

а – 10 часов и б – 5 часов при температуре 1200 °С, ат. %

Рисунок	Спектр	O	Ti	V	Fe	Фаза
3.20 – а	1	7,0	2,3	0,1	90,6	Fe
	2	73,6	25,6	0,4	0,4	TiO ₂
3.20 – б	1	6,4	2,0	0,0	91,6	Fe
	2	71,5	19,3	0,3	8,9	FeO·2TiO ₂
	3	73,3	14,3	0,3	12,1	FeO·TiO ₂

В условиях, близких к равновесию при температуре 1100 и 1200°С, продуктами восстановительного обжига ильменитового концентрата являются железо и аносовит, что также свидетельствует о завершении процесса восстановления. Однако при анализе дифрактограмм промежуточных результатов помимо ильменита при температуре 1100°С наблюдается фаза рутила, которая при температуре 1200°С отсутствует, и фаза дититаната железа, которая наблюдается при 1100 и 1200°С (таблицы 3.8, 3.9). Выделение металла при температуре 1100°С аналогично результатам при температурах 900 и 1000°С, а при температуре 1200°С выделение металлической фазы наблюдается преимущественно внутри рудного зерна ильменита. В результате восстановительного обжига при температуре 1200°С совместно с железом частично восстанавливается и ванадий, который в дальнейшем переходит в металлическую фазу, а при температуре 1100°С ванадий в металлической фазе не обнаруживается.

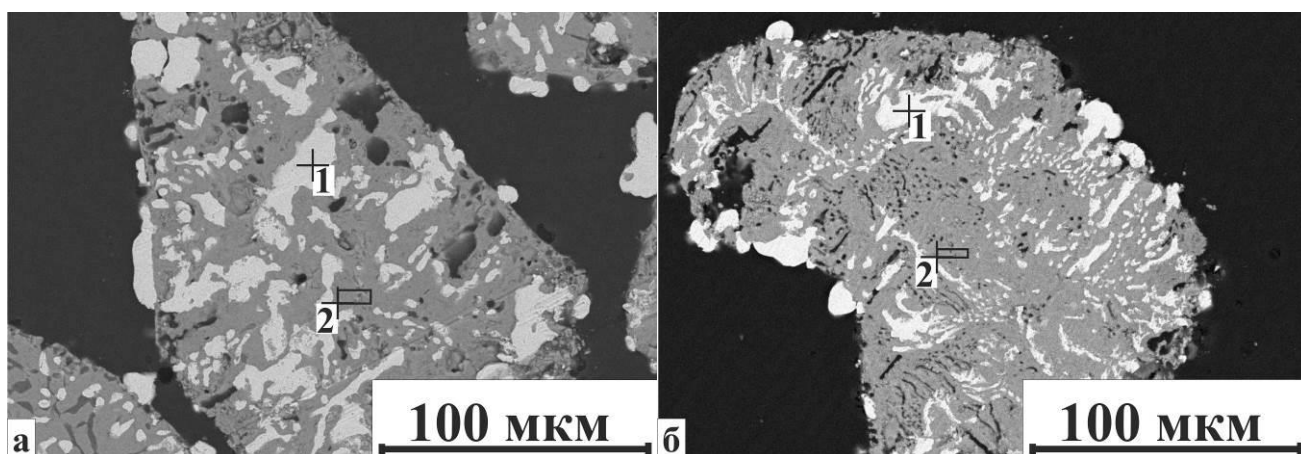


Рис. 3.21. Изменения в зерне ильменита после изотермической выдержки:
а – 10 часов, б – 3 часа при температуре 1200°C (таблица 3.9).

Таблица 3.9

Состав фаз после изотермической выдержки при температуре 1100°C, ат. %:

а – 10 часов, б – 3 часа.

Рисунок	Спектр	O	Ti	V	Fe	Фаза
3.21 – а	1	12,9	1,6	0,1	85,4	Fe
	2	69,8	29,4	0,4	0,4	Ti ₃ O ₅
3.21 – б	1	5,3	0,9	0,1	93,7	Fe
	2	71,3	24,0	0,2	4,5	FeO·2TiO ₂ / Ti ₃ O ₅

По результатам восстановительного обжига с использованием газовой смеси Ar-H₂(10 %) были получены целевые продукты металлическое железо и рутил при температуре 900 и 1000°C. С учетом результатов термодинамического расчета, согласно которым температура начала восстановления ванадия водородом составляет 950°C, для проведения экспериментов с чистым водородом была выбрана температура 900°C.

В результате восстановительного обжига ильменитового концентрата с использованием чистого водорода при температуре 900°C происходит полное восстановление железа за 30 минут. Рентгенофазовый анализ продуктов восстановительного обжига показал наличие двух фаз в продуктах восстановления – металлического железа и рутила, которые являются целевыми продуктами, рисунок 3.22. При исследовании образца под микроскопом выделение металлической фазы наблюдается как на поверхности рудного зерна ильменита, так и внутри (рисунок

3.23). Анализ состава металлической фазы показал наличие небольшого количества ванадия, однако совместно с ним помимо железа обнаруживаются еще титан и кислород (таблица 3.10). Вследствие малого размера частиц металлической фазы (меньше диаметра электронного пучка) при анализе, по-видимому, захватывается часть оксидной фазы, в связи с этим определить наличие и количество ванадия в металлической фазе возможно только после укрупнения металлических частиц или разделительной плавки.

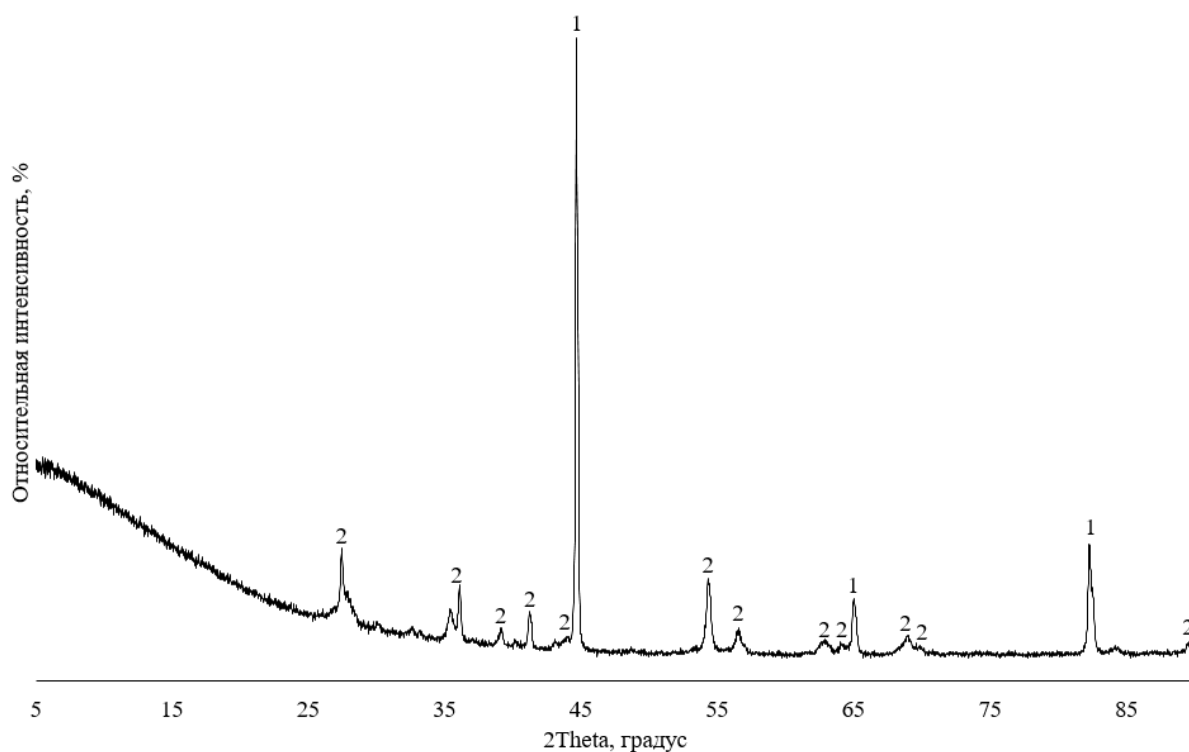


Рис. 3.22. Результаты фазового анализа образцов ильменитового концентрата при температуре 900 °С и продолжительности изотермической выдержки 30 мин.:

1 – Fe; 2 – TiO₂.

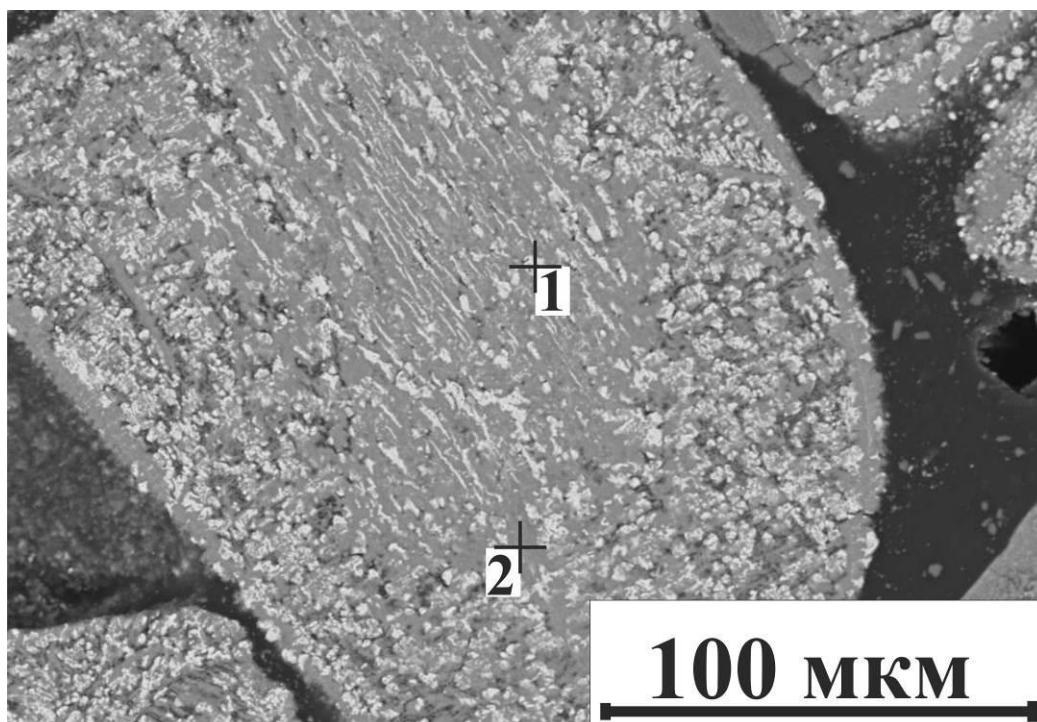


Рис. 3.23. Изменения в зерне ильменита после изотермической выдержки 30 минут при температуре 900°C с использованием чистого водорода (таблица 3.10).

Таблица 3.10

Состав фаз после изотермической выдержки 30 минут при температуре 900°C с использованием чистого водорода, ат. %

Спектр	O	Ti	V	Fe	Фаза
1	22,1	6,0	0,1	71,8	Fe
2	73,3	23,4	0,3	3,0	TiO ₂

3.3. Обсуждение результатов

Изучение особенностей и условий извлечения металлов из ильменитового концентрата при восстановлении углеродом и водородом крайне важно для понимания механизма процесса. Понимание механизма позволяет выявить рычаги воздействия на процесс путем изменения внешних условий, позволяющих повысить показатели процесса восстановления.

Сопоставление результатов экспериментальных исследований продуктов восстановительного обжига при карботермическом и водородном

восстановлении, их фазовых составов, результатов микрорентгеноспектрального анализа свидетельствует том, что:

1) восстановление железа из ильменита с получением целевых продуктов металлического железа и рутила наблюдается только при относительно низкотемпературном восстановлении (900 и 1000°C) с использованием в качестве восстановителя и углерода и водорода, а при более высокой температуре (1100, 1200 и 1300°C) – с получением железа и аносовита;

2) полное восстановление железа водородом при температуре 900°C завершается в течение 30 минут, тогда как карботермическое восстановление при этой температуре не завершается в течение и 5 часов. Таким образом, для достижения полного восстановления железа при карботермическом восстановлении требуются либо более длительные выдержки при данной температуре, либо повышение температуры для увеличения скорости протекания реакции. Так, при карботермическом восстановлении время полного протекания реакции составляет соответственно 5, 4, 3 и 1 час изотермической выдержки при температурах 1000, 1100, 1200 и 1300°C;

3) полное селективное восстановление железа из ильменитового концентрата наблюдается только в условиях водородного восстановления при температуре 900°C, что качественно подтверждает результаты термодинамического расчета. Повышение температуры процесса сопровождается восстановлением ещё и ванадия. При карботермическом восстановлении также возможно селективное восстановление железа, однако для осуществления такого процесса требуется проведение длительной выдержки для достижения высокой степени металлизации железа вследствие малой скорости восстановления при температуре 900 и 1000°C.

В результате восстановительного обжига при карботермическом восстановлении в слое ильменитового концентрата, контактирующем со слоем твёрдого углерода, происходит селективное восстановление железа. При этом железо восстанавливается не только в частицах, непосредственно контактирующих с углеродом, но и в частицах ильменита, контактирующих

только между собой. В результате этого фронт восстановления продвигается в образцах в глубь от плоскости контакта твёрдого углерода с ильменитом к центру брикета, причем продвижение фронта имеет диффузионный характер [103, 104]. Распространение восстановительного процесса в слое ильменита от одной частицы к другой подтверждает представления об электронном механизме восстановления, реализация которого осуществляется путём рассеивания в кристаллической решётке оксидов анионных вакансий, содержащих освободившиеся при взаимодействии оксидов с восстановителем на поверхности оксидного слоя [105, 106]. Как было показано ранее [107, 108], для перехода анионных вакансий и электронов из одного оксида в другой не требуется даже плотный контакт между ними.

Характер выделения металлической фазы при восстановительном обжиге с использованием газовой смеси $\text{Ar-H}_2(10\%)$ при температуре 900 и 1000°C существенно отличается от наблюдаемого при карботермическом восстановлении. Выделение металла на поверхности частиц ильменита, а также образование безжелезистой фазы рутила, как бы обволакивающей фазу ильменита, свидетельствует о движении катионов в частицах ильменита к их поверхности. Направленное движение катионов железа, несомненно, связано с протеканием процесса восстановления, которое в свою очередь подчиняется электрохимическим законам. При движении катионов в кристаллической решетке оксида должен соблюдаться баланс зарядов в каждой точке объёма. Таким образом, движение катионов в оксиде возможно либо совместно с анионами кислорода, либо совместно с заряженными электронами анионными вакансиями. Согласно положениям электронного механизма восстановления совместное движение катиона железа с анионной вакансией завершается при образовании металлической связи, после чего движение катионов железа становится невозможным без протекания окислительных процессов и последующего растворения железа в кристаллической решетке оксида (рис. 3.24).

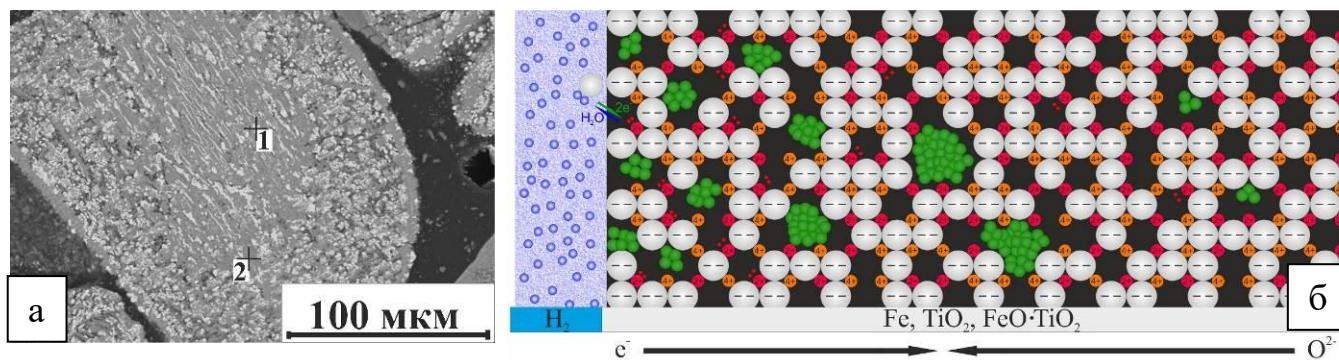


Рис. 3.24. Изменения в зерне ильменита после изотермической выдержки: 30 минут при температуре 900°C с использованием чистого водорода (а) и плоская схема образования металлической фазы внутри оксида (б).

На поверхности рудного зерна ильменита, где происходит контакт с восстановительной газовой смесью Ar-H₂(10%), при протекании процесса восстановления непрерывно извлекается кислород, что вызывает разность в его концентрации. Вследствие того, что в условиях эксперимента титан не восстанавливается, ему необходимо вернуть кислород чтобы окислиться, который он в свою очередь забирает у железа. В итоге совместно с кислородом происходит движение катиона железа.

Интересно отметить, что результат подобного движения катионов наблюдается только в условиях восстановления газовой смесью Ar-H₂(10%) при температуре 900 и 1000°C, тогда как в случае восстановления чистым водородом при температуре 900°C выделение металла происходит внутри частиц бывшего зерна ильменита.

Согласно электронному механизму восстановления, возможность протекания процесса связана с «псевдожидким» состоянием оксида, что обеспечивается наличием большого количества дефектов (термических, примесных и восстановительных вакансий) в кристаллической структуре. В условиях одинаковой температуры количество термических дефектов, так называемых дефектов Шоттки, должно быть одинаковое количество. Так как в обоих случаях использовался один материал – ильменит, то количество примесных дефектов также не должно влиять на получение различных

результатов. При проведении экспериментов использовались различные восстановители с разным восстановительным потенциалом. Восстановительный потенциал газовой смеси $\text{Ar-H}_2(10\%)$ ниже, чем у чистого водорода, таким образом количество восстановительных вакансий при использовании газовой смеси ниже. По-видимому, в условиях относительно малого количества восстановительных дефектов для достижения псевдожидкого состояния распространение процесса восстановления вглубь оксида затруднено. А по мере появления восстановительных вакансий на поверхности, где происходит контакт оксида с восстановителем, количество вакансий больше и появляется возможность для направленного движения кислорода совместно с железом (рис. 3.24).

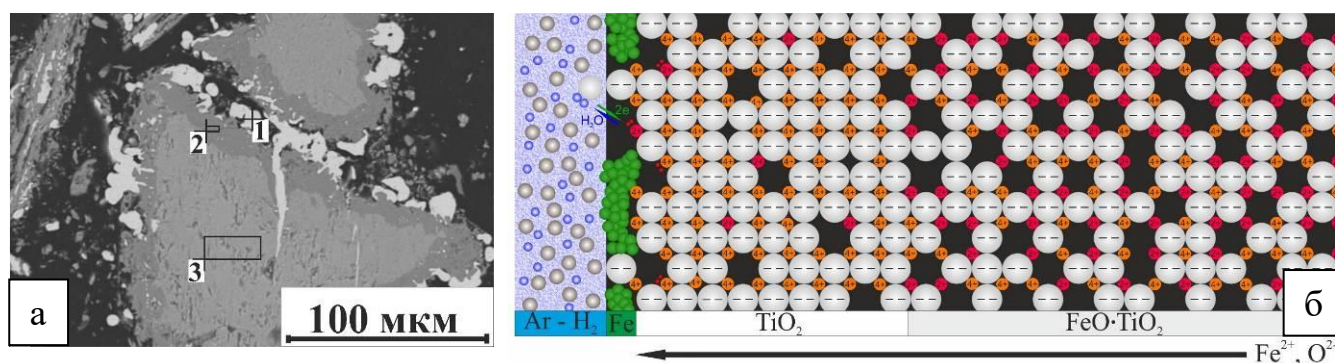
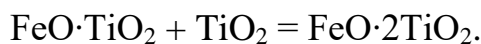


Рис. 3.24. Изменения в зерне ильменита после восстановительного обжига с использованием газовой смеси Ar-H_2 (содержание водорода 10 об. %) при 1000°C (а) и плоская схема образования металлической фазы внутри оксида (б).

По результатам рентгенофазового анализа (рисунки 3.4, 3.6, 3.8, 3.10, 3.12, 3.16, 3.17) интересно отметить выделение в продуктах восстановительного обжига фазы дититаната железа $\text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2$. В литературе имеются существенные разногласия по поводу последовательности фазовых преобразований и участия фазы дититаната железа в протекании процесса восстановления. Некоторые авторы [109-113] считают, что при температуре ниже 1000°C восстановление железа из ильменита протекает с образованием металлического железа и диоксида титана, а при более высоких значениях температуры – с образованием промежуточной фазы дититаната железа. В работе [114] последовательность восстановления

авторы связывают с распадом ильменита на вюстит и диоксид титана с последующим восстановлением железа из вюстита.

Согласно результатам наших экспериментов образование фазы дититаната железа наблюдается при температуре 1100°C и выше в условиях и карботермического и водородного восстановления. При температуре ниже 1100°C продуктами восстановительного обжига являются железо и рутил. Следует отметить, что одновременно с увеличением интенсивности дифракционных пиков дититаната железа наблюдается уменьшение, а при длительной выдержке или повышении температуры, даже исчезновение пиков рутила [115]. Расхождение рутила может быть связано с образованием дититаната железа по реакции спекания с ильменитом:



С учетом полученных экспериментальных результатов, по-видимому, протекание данной реакции возможно вследствие термодинамических затруднений только при температуре 1100°C и выше. Для подтверждения условий протекания этой реакции спекания приведем результаты уточняющих экспериментов, рисунок 3.26. [116]

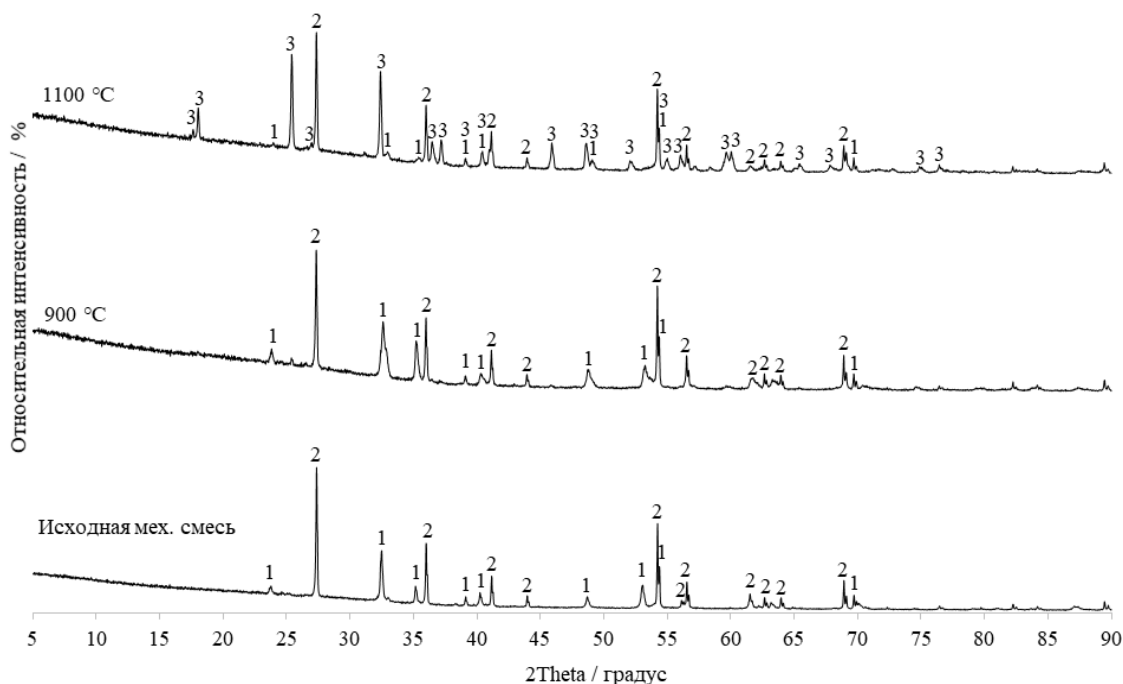


Рис. 3.26. Результаты изотермической выдержки механической смеси ильменита и рутила в проточной атмосфере аргона: 1 – FeO·TiO₂; 2 – TiO₂; 3 – FeO·2TiO₂

При проведении уточняющих экспериментов изготавливали механическую смесь, состоящую из ильменитового концентрата и рутила в соотношении 1:1 по массе. Компоненты смеси тщательно перемешивали в смесителе в течении 1 часа. Готовую смесь взвешивали и загружали в корундовый тигель. Тигель с шихтой размещали на столике установки термического анализа, герметизировали камеру и нагревали до температуры 900 и 1100°C со скоростью 5°C в минуту в атмосфере аргона. После достижения требуемой температуры выдерживали в течение 1 часа и охлаждали до комнатной температуры со скоростью 10°C в минуту. Полученные образцы извлекали из тигля и готовили для проведения рентгенофазового анализа. Полученные дифрактограммы образцов сравнивали с дифрактограммами исходной механической смеси.

В результате уточняющих экспериментов при 900°C существенных изменений кристаллической структуры не происходит за исключением уширения некоторых дифракционных пиков ильменита, в то время как при 1100°C наблюдается образование фазы дититаната железа $\text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2$.

Весьма важным является влияние образования дититаната железа на дальнейшее протекание процесса восстановления. Отсутствие резких перегибов на рисунке 3.15 при температуре 1100 и 1200°C свидетельствует о том, что образование дититаната железа не влияет на скорость протекания реакции. При дальнейшем восстановлении железа из дититаната железа, согласно диаграмме состояния $\text{FeO} - \text{TiO}_2$ (рисунок 3.27), вследствие уменьшения количества железа в оксидной фазе должен происходить распад твердого раствора с выделением рутила в отдельную фазу. Таким образом, после завершения процесса продуктами восстановительного обжига должны быть металлическое железо и рутил. Однако даже при полном восстановлении железа сохраняется кристаллическая структура дититаната железа ввиду частичного восстановления титана с Ti^{4+} до Ti^{2+} и замещения позиций Fe^{2+} в кристаллической решетке оксида – структура аносовита (Ti_3O_5).

FeO-TiO₂

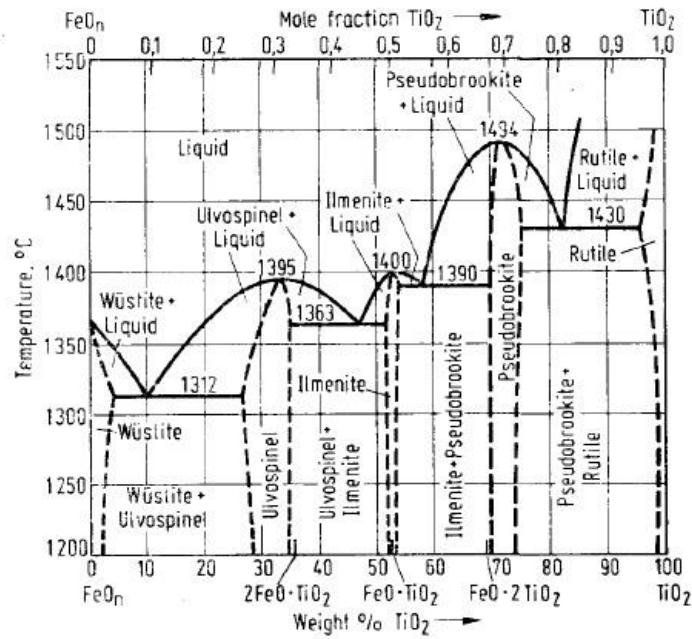
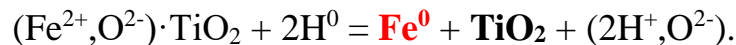
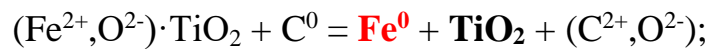


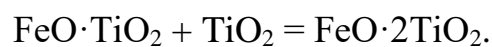
Рис. 3.27. Диаграмма состояния FeO – TiO₂[117].

Таким образом, в результате анализа данных о продуктах промежуточных и конечных стадиях процесса восстановления можно представить схему фазовых преобразований при восстановлении железа в ильмените углеродом и водородом (рис. 3.28).

При температурах ниже 1100°C в результате взаимодействия ильменита с восстановителем (и углеродом и водородом) образуются конечные целевые продукты (железо и рутил) по реакциям:



При более высокой температуре (1100°C) и выше в результате химической реакции образуются такие же продукты, как и при низкотемпературном восстановлении, однако рутил вступает в реакцию с ильменитом, ещё не вступившим в реакцию восстановления, образуя при этом соединение дититаната железа



Дальнейшее восстановление железа из дититаната железа сопровождается восстановлением титана с образованием аносовита Ti_3O_5 . Таким образом, образование железа и аносовита при высокой температуре протекает по реакциям:

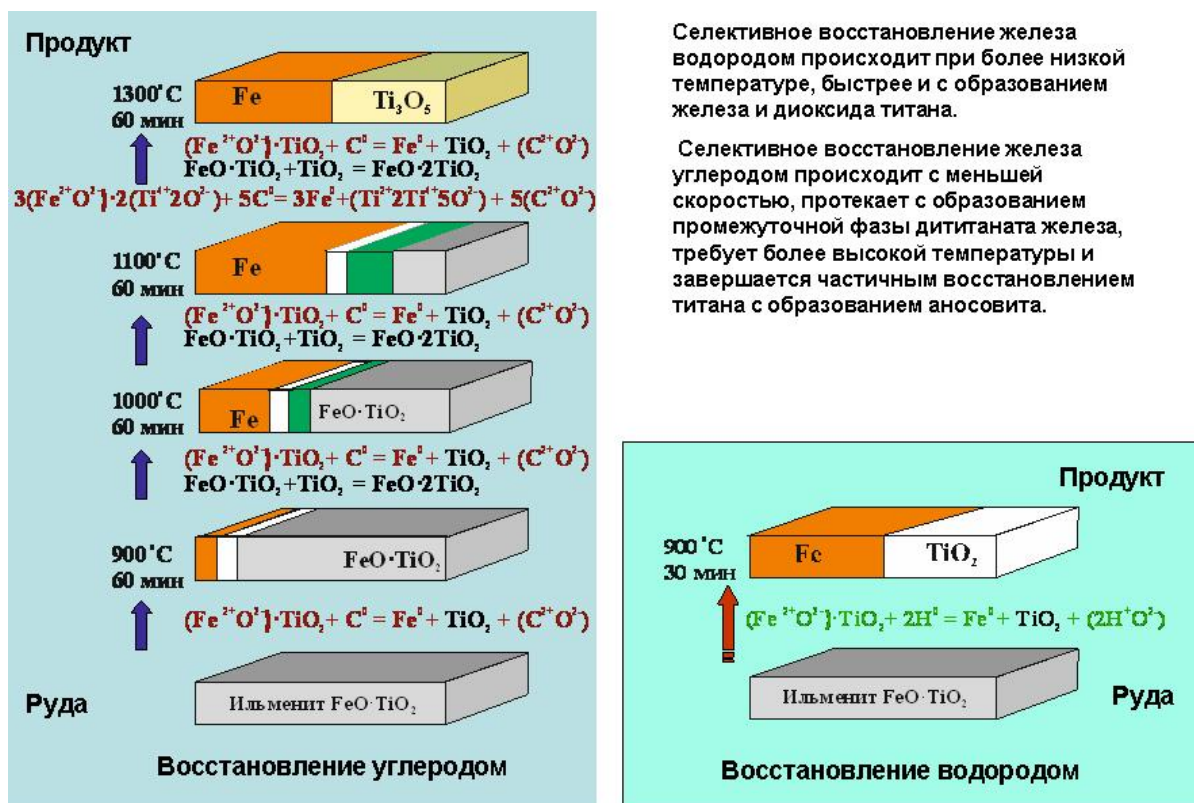
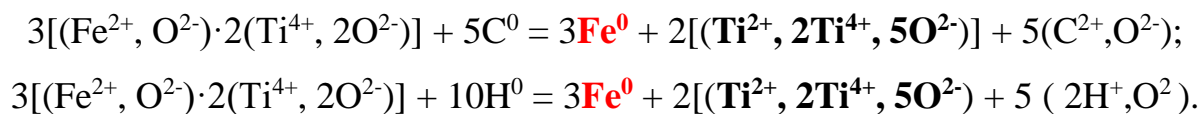


Рис. 3.28. Схема фазовых преобразований при восстановительном обжиге.

Для реакций низкотемпературного восстановления углеродом и водородом при температуре 900°C (таблица 3.11, реакции 1 и 2) и высокотемпературного восстановления углеродом при температуре 1300°C (таблица 3.11, реакция 3) были рассчитаны затраты энергии на нагрев и протекания реакций.

Таблица 3.11

Затраты энергии на протекание процесса восстановления на 1 моль $FeTiO_3$.

№	Реакция	T, °C	$\Delta_r H_T^0$, кДж	Q_n , кДж	$\Delta_r H_T^0 + Q_n$, кДж
1	$FeTiO_3 + H_2 = Fe + TiO_2 + H_2O$	900	80,96	134,85	215,81
2	$FeTiO_3 + C = Fe + TiO_2 + CO$	900	217,23	124,06	341,29
3	$3FeTiO_3 + 4C = 3Fe + Ti_3O_5 + 4CO$	1300	287,32	197,19	484,51

Результаты расчета затрат энергии показали, что частичное восстановление титана до Ti_3O_5 при температуре $1300^\circ C$ приводит к увеличению затрат на протекание реакции на 70,09 кДж, а также на подогрев шихты от 900 до $1300^\circ C$ - 73,13 кДж на 1 моль ильменита. Суммарные затраты энергии на восстановление железа из ильменита водородом при температуре $900^\circ C$ в 2.25 раз меньше затрат на протекание карботермического восстановления при температуре $1300^\circ C$ и составляют 268,7 кДж на 1 моль $FeTiO_3$. Восстановление с использованием водорода при температуре $900^\circ C$ в 1,58 раз выгоднее по затратам энергии по сравнению с карботермическим процессом в большей мере за счет использования более эффективного энергоносителя – водорода. С учетом низкой скорости реакции карботермического восстановления при данной температуре за счет потерь в окружающую среду разница затрат энергии на поддержание температуры будет увеличиваться [118].

3.4. Заключение по главе 3

В результате работы по изучению механизма реакций восстановления восстановления в различных рудах коллективом кафедры пиromеталлургических и литейных технологий ЮУрГУ разработана электрон-вакансионная теория восстановления. Согласно этой теории процесс восстановления является электрохимическим процессом, протекание которого заключается в обмене электронами между восстановителем и катионами восстанавливаемых металлов. При этом выделение металлической фазы может происходить не только на поверхности, где происходит акт химической реакции, но и внутри частицы рудного зерна путем распространения «заряженных» анионных вакансий. Как было показано в работе [103, 104], даже границы кристаллов и рудных зерен не являются существенным препятствием для их распространения.

Применительно к восстановлению железа из ильменитовых концентратов механизм восстановления был описан и экспериментально подтвержден в работах

[31-34]. Однако проведенные нами исследования позволяют дополнить данный механизм. Показано, что управлять количеством дефектов в кристаллической решетке оксидов и, соответственно типом проводимости и соотношением скорости движения вакансий, электронов и ионов, можно не только путем изменения температуры, но и регулированием окислительно-восстановительного потенциала газовой фазы. Регулируя окислительно-восстановительный потенциал газовой фазы, в частности, смеси водорода с аргоном, можно создавать условия для выделения восстановленного металла внутри оксидной фазы или на её поверхности.

Результаты проведенных нами экспериментов показали, что получение целевых продуктов (железа и рутила) возможно при использовании в качестве восстановителя и углерода и водорода, но только в условиях низкотемпературного восстановления (900 и 1000°C). При более высокой температуре (1100, 1200 и 1300°C) восстановление происходит с получением железа и образованием аносовита. При этом восстановление железа водородом протекает значительно быстрее, чем при использовании углерода. При температуре 900°C скорость восстановления водородом больше, чем скорость реакции восстановления углеродом при температуре 1300°C.

Следует отметить, что селективное восстановление железа из ильменитового концентрата без восстановления титана и ванадия наблюдается только в условиях водородного восстановления при температуре 900°C, что подтверждает результаты термодинамического расчёта. При повышении температуры процесса до 1000°C восстановление железа сопровождается восстановлением ванадия. При карботермическом восстановлении также возможно селективное восстановление железа, однако для достижения высокой степени металлизации железа требуется длительная выдержка вследствие малой скорости восстановления.

Результаты расчета затрат энергии показали, что частичное восстановление титана Ti^{4+} до Ti^{2+} (аносовита Ti_3O_5) при температуре 1300°C приводит к увеличению затрат на протекание реакции на 70,09 кДж, а также на подогрев шихты от 900 до 1300°C – на 73,13 кДж на 1 моль ильменита. Суммарные затраты энер-

гии на восстановление железа из ильменита водородом при температуре 900°C в 2,25 раз меньше затрат на протекание карботермического восстановления при температуре 1300°C и составляют 268,7 кДж на 1 моль FeTiO_3 . Восстановление с использованием водорода при температуре 900°C по затратам энергии в 1,58 раз выгоднее по сравнению с карботермическим процессом главным образом за счет использования более эффективного энергоносителя – водорода. Вследствие относительно малой скорости реакции карботермического восстановления и потерь в окружающую среду разница затрат энергии на поддержание температуры будет ещё больше.

Глава 4. ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Продуктами восстановительного обжига ильменитового концентрата являются металло-оксидные композиты частиц чистого железа и концентрата оксидов титана на основе рутила в случае низкотемпературного восстановления водородом и на основе аносовита – в случае высокотемпературного восстановления углеродом. И в первом и во втором случае металл выделяется в виде металлической губки, в порах которой находится оксидный компонент.

Попытки механического разделения подобных метало-оксидных материалов, в частности, продуктов металлизации сидероплезитовых руд, ранее не позволили разделить продукты восстановления на металл и шлак [119].

Механическое разделение показало неудовлетворительные результаты вследствие того, что мягкое и пластичное железо при дроблении или истирании легко деформируется, а в него вдавливаются более твёрдая оксидная фаза.

Для разделения продуктов восстановления на металл и шлак проведены исследования по пирометаллургическому разделению в жидкой фазе. Исследования по жидкофазному разделению предполагают определение минимальной температуры процесса, при которой будет обеспечено разделение продуктов восстановления. Температура плавления оксидной составляющей значительно выше металлической, в связи с этим для разделения необходимо расплавить оксидную составляющую. Температуру плавления оксидного продукта можно изменять путем введения оптимального количества флюсующих добавок, с целью получения легкоплавких фаз, однако такой способ будет приводить к разбавлению оксидного продукта, ухудшая его качество. В связи с этим, для разделения продуктов восстановления без добавления флюсующих добавок необходимо вести пирометаллургические процессы при температуре выше температуры плавления оксидных материалов.

4.1. Методика проведения экспериментов по пирометаллургическому разделению

Металлизованную шихту, полученную при восстановительном обжиге ильменитового концентрата, разделяли пирометаллургическим методом на железо и общий концентрат оксидов титана и ванадия. Для пирометаллургического разделения готовили металлизированные образцы, полученные при восстановительном обжиге при температуре 900°C с использованием водорода в качестве восстановителя и при температуре 1300°C в случае использования углерода, рисунок 4.1.

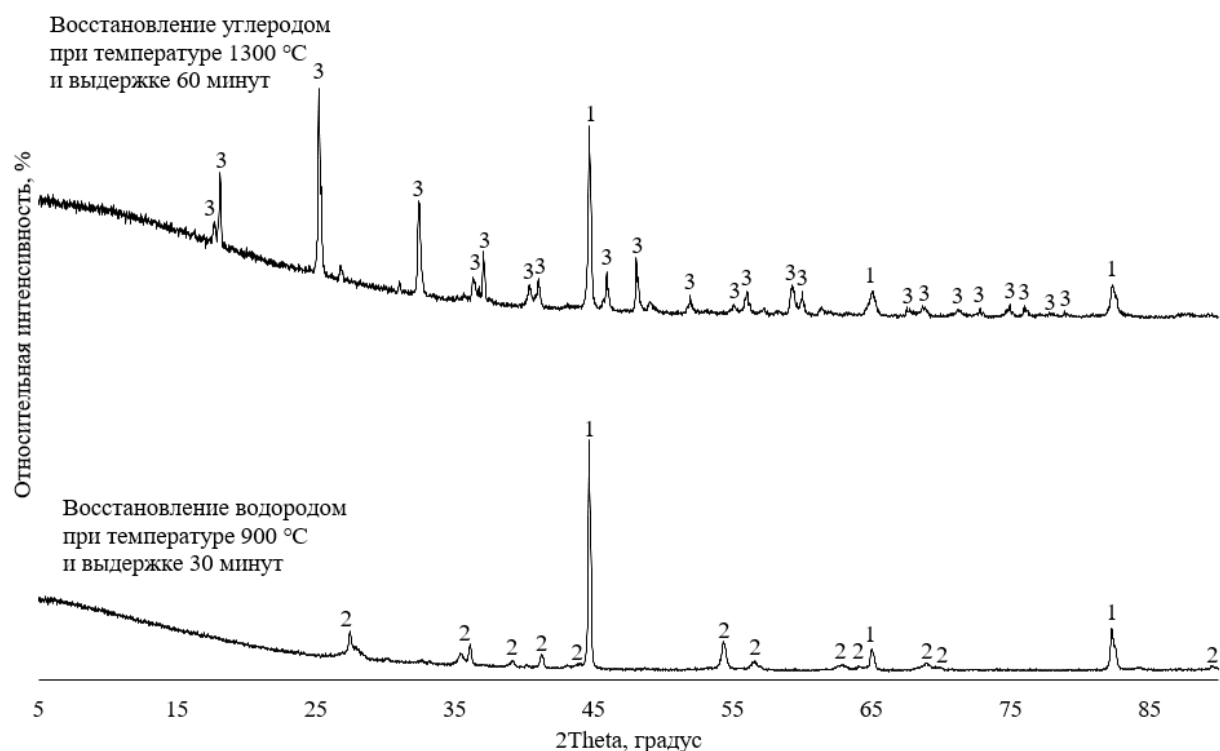


Рис. 4.1. Дифрактограммы металлизированного ильменитового концентрата.

При проведении разделительной плавки использовали тигель из графита. Для предотвращения контакта оксидной составляющей шихты со стенками тигля устанавливали пластину из молибдена на дно тигля и свернутую в трубку по стенке. Качеством металла (загрязнением железа молибденом) при проведении эксперимента пренебрегали ввиду меньшей температуры плавления железа.

В графитовый тигель с защитной молибденовой пластиной помещали шихту. Печь сопротивления фирмы Nabertherm нагревали до температуры 1600°C,

затем помещали тигель с шихтой в рабочее пространство, рисунок 4.2. После установки тигля температуру в печи в течение часа повышали до 1700°C. В процессе нагрева от 1600 до 1700°C визуально наблюдали за процессом и отбирали пробы шлака намораживанием на нагретый стальной прут. После расплавления продукты разделения извлекали из печи и выливали в чугунную изложницу. Полученные образцы шлака и металла заливали эпоксидной смолой, шлифовали и исследовали на оптическом и электронном микроскопах. Химический состав фаз определяли микрорентгеноспектральным методом на микроскопе JSM-6460LV фирмы JEOL.

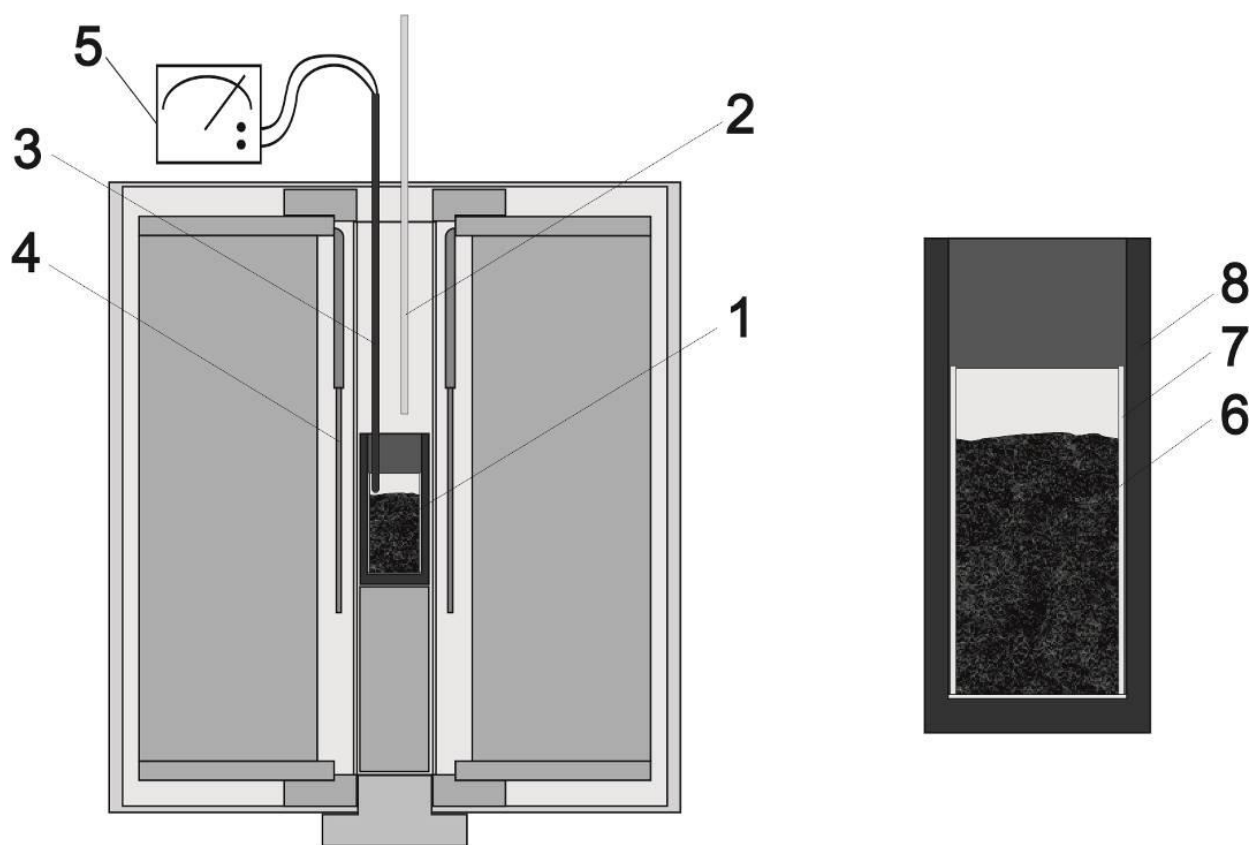


Рис. 4.2. Схема эксперимента по разделению продуктов восстановления:
1 – тигель с шихтой; 2 – стальной прут для намораживания шлака; 3 – термопара;
4 – нагреватели; 5 – мультиметр; 6 – металлизированная шихта; 7 – молибденовая
пластина; 8 – графитовый тигель.

4.2. Результаты исследований по пирометаллургическому разделению

Плавки металлизированного ильменитового концентрата протекали спокойно без выбросов материала в твердом состоянии и без образования пузырьков в расплавленном. Спокойное протекание процесса свидетельствует об отсутствии восстановительных процессов при проведении экспериментов. Однако, стоит отметить, что во время плавки наблюдалось выделение белого вещества, предположительно состоящего из оксидов молибдена, что свидетельствует о наличии окислительных процессов.

В ходе плавки по мере прогрева шихты проходило размягчение материала, а затем плавление. Причем размягчение и плавление материала, полученного при карботермическом восстановлении, происходило при более низкой температуре по сравнению с продуктами водородного восстановления. Так, температура размягчения и плавления для продуктов карботермического восстановления были около 1620 и 1650°C, а для продуктов водородного восстановления 1640 и 1680°C соответственно. Разница в значениях температуры размягчения и плавления продуктов карботермического и водородного восстановления обусловлена, по видимому, разницей в физических свойствах рутила и аносовита. Однако полученные температуры плавления существенно ниже температур плавления чистых рутила и аносовита, что связано, вероятно, с наличием небольшого количества невосстановленного железа в оксидной фазе и офлюсованием оксидов титана за счет частиц пустой породы.

По мере размягчения шихты методом намораживания шлака на стальной прут удалось разделить оксидную и металлическую фазы, рисунки 4.3, 4.4, таблицы 4.1, 4.2. В металле продуктов водородного и карботермического восстановления обнаруживается небольшое количество молибдена, наличие которого обусловлено методикой проведения эксперимента – растворением молибдена в металле из защитной молибденовой пластины. Титан и ванадий при этом в металлической фазе обнаруживается только при карботермическом восстановлении. Полученный шлак представляет собой систему оксидов, состоящую в основном из

оксидов титана с примесями оксидов алюминия, кремния и ванадия. В шлаке наблюдаются небольшое количество крупных включений металлической фазы, которые можно отделить от шлака магнитной сепарацией.

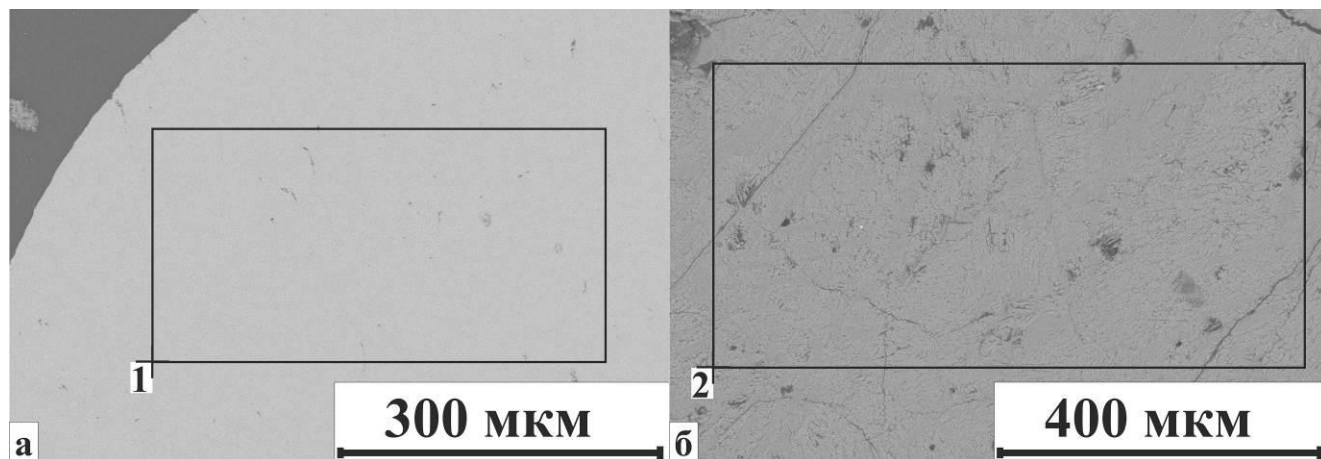


Рис. 4.3. Металл и шлак после разделительной плавки продуктов восстановления водородом, таблица 4.1.

Таблица 4.1

Состав металла и шлак после разделительной плавки продуктов восстановления водородом.

Спектр	Состав, ат. %						Состав, масс. %						
	O	Si	Ti	V	Fe	Mo	O	Si	Ti	V	Fe	Mo	Итого
1	1,2	0,0	0,0	0,0	98,7	0,1	0,4	0,0	0,0	0,0	99,4	0,2	100
2	70,0	0,6	27,1	0,1	2,1	0,0	43,8	0,7	50,7	0,3	4,5	0,0	100

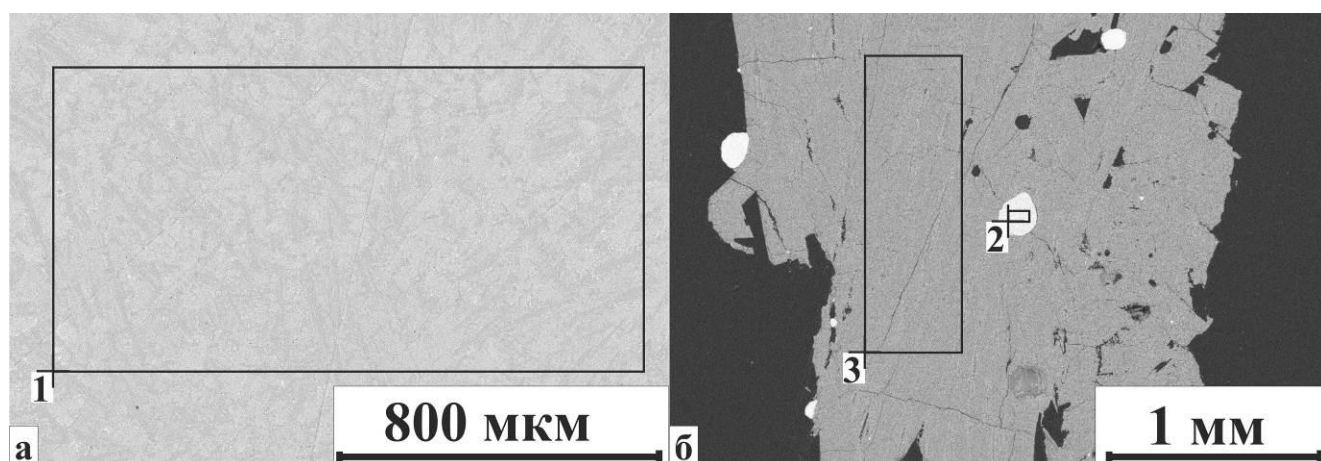


Рис. 4.4. Металл и шлак после разделительных плавки продуктов карботермического восстановления, таблица 4.2.

Состав металла и шлака после разделительных плавки продуктов карботермического восстановления.

Спектр	Состав, ат. %							Состав, масс. %							
	O	Al	Si	Ti	V	Fe	Mo	O	Al	Si	Ti	V	Fe	Mo	Итого
1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	84,4	15,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	76,0	23,9	100
2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	98,1	1,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	96,9	3,1	100
3	74,5	0,2	0,4	20,1	0,1	4,8	0,0	48,8	0,3	0,4	39,4	0,2	10,9	0,0	100

4.3. Обсуждение результатов

Разделение продуктов восстановительного обжига на металлическую и оксидную фазы зависит от результатов предшествующего восстановительного обжига. Для получения целевых продуктов – железа и концентрата оксидов титана во время разделения необходимо создавать условия, при которых будет исключена возможность протекания восстановительных или окислительных процессов. В восстановительной среде будет наблюдаться восстановление титана, а в окислительной – переход железа в шлак, что будет приводить к уменьшению концентрации оксидов титана в шлаке. Для получения шлака с высоким содержанием оксидов титана требуется на стадии восстановительного обжига проводить полное восстановление железа в твердой фазе [120].

Разделительные плавки продуктов карботермического и водородного восстановления показали возможность получения металла и оксидов титана. Однако необходимо отметить, что на плавках продуктов карботермического восстановления значения температуры размягчения и плавления были ниже, чем при плавке продуктов водородного восстановления, что связано со степенью окисления (4+ и 2+) катионов титана в кристаллической решетке оксида. Повышенная температура плавления продуктов водородного восстановления свидетельствует о получении более ценного продукта, а именно шлака на основе рутила (степень окисления титана 4+).

Ванадий присутствует в металле и шлаке только при разделении продуктов карботермического восстановления, что согласуется с результатами микрорентге-

носпектрального анализа продуктов восстановления. В металле водородного восстановления ванадий не обнаруживается, что свидетельствует о селективном восстановлении только железа при восстановлении водородом. Также при проведении пирометаллургического разделения продуктов и карботермического и водородного восстановления в шлаке неизбежно растворяются примеси пустой породы.

Получаемый в результате разделения продуктов восстановительного обжига с использованием водорода оксидный материал имеет в своем составе порядка 90,5 масс. % TiO_2 , что по количеству диоксида титана соответствует концентрациям, получаемым из природных богатых рутилом руд.

Важное значение для получения концентратов оксидов титана высокого количества во время плавки имеют огнеупорные материалы. При проведении наших экспериментов для предотвращения контакта шлака со стенками графитового тигля мы использовали пластину из молибдена. Однако для получения чистого железа требуется использование огнеупоров, не загрязняющих оксидную фазу, либо организация плавки с формированием гарнисажа из компонентов шлака продуктов восстановления.

4.4. Рациональная технология переработки ильменитового концентрата с получением мягкого железа и концентрата диоксида титана

Получаемый при восстановительном обжиге материал является композиционным, состоящим из железа и концентрата оксидов титана. Состав продуктов восстановительного обжига определяется параметрами технологического процесса восстановления. Как следует из экспериментов, селективное восстановление железа из ильменитового концентрата успешно реализуется при использовании и углерода и водорода. Однако использование углерода требует более высоких значений температуры для увеличения скорости процесса восстановления по сравнению с водородом, при которых становится неизбежным еще и восстановление титана до низших оксидов. Использование водорода позволяет вести восстановле-

ние при относительно низкой температуре (900°C) с достаточно высокой скоростью, с получением более ценных продуктов, а также более энергоэффективно по сравнению с восстановлением углеродом. Получение более ценных продуктов достигается за счёт декарбонизации технологического процесса, что способствует получению безуглеродистого железа, а также концентрата диоксида титана с высоким (более 90%) его содержанием.

Дисперсный ильменитовый концентрат, получаемый в результате обогащения титансодержащего железорудного сырья, можно подвергать восстановительному обжигу с использованием водорода в сыпучем виде в многоподовых печах, что позволит сократить расходы на окускование, а также увеличить реакционную поверхность для восстановления водородом за счет исключения спекания окускованного материала. Как было показано при экспериментальном исследовании, водород нужно подавать с избытком, что существенно увеличивает скорость реакции восстановления, при этом после достижения равновесия (выход на плато по изменению массы) восстановление титана до низших оксидов не наблюдалось. Избыток водорода вместе с продуктами реакции восстановления – парами воды можно осушать и возвращать в технологический цикл.

Качественные материалы, получаемые при восстановительном обжиге для дальнейшего использования, необходимо разделить. Использование дуговых электропечей для разделительной плавки такого материала не рекомендуется ввиду возможности загрязнения металла углеродом электродов, частичного восстановления титана и возможности образования тугоплавких оксикарбонитридов титана [21, 22]. В работах [24, 25] было отмечено, что высокая электронная проводимость титановых шлаков препятствует погружению электродов в шлаковый расплав и приводит к дуговому режиму плавки, при котором затрудняется прогрев шлака. Для работы с такими шлаками можно использовать плазменные печи, что позволит вести технологический процесс в защитной атмосфере плазмообразующего газа без контакта с электродами и высокой эффективностью прогрева шлака [26].

Таким образом, восстановление железа из ильменитового концентрата и получение востребованных продуктов – мягкого безуглеродистого железа и концентрата диоксида титана целесообразно осуществлять по схеме «селективное твердофазное восстановление железа в многоподовой печи и разделение продуктов восстановления в плазменной печи» (рис. 4.5) [121].

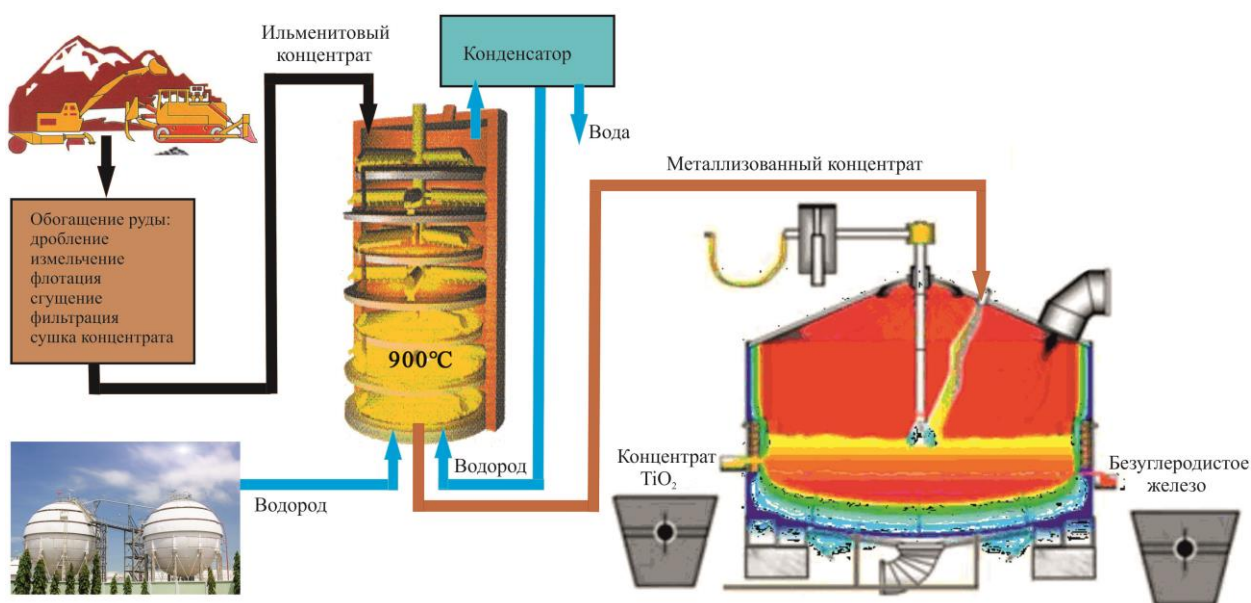


Рис. 4.5. Рациональная схема переработки ильменитовых концентратов.

Предлагаемая схема позволит решить несколько важных задач:

- обеспечить более качественным дефицитным сырьем производство продуктов титановой промышленности, в частности, диоксида титана и металлического титана, а также попутно получать востребованный продукт – мягкое железо;
- позволит использовать без предварительного окускования ильменитовый концентрат фракций 0...1 мм, что сократит энергозатраты на подготовку рудного сырья и приведет к снижению экологической нагрузки;
- организовать более чистое производство с точки зрения экологии без выбросов парниковых газов CO_2 за счет использования водорода в качестве альтернативы углероду;
- снизить затраты энергии на переработку ильменитового концентрата за счет снижения температуры процесса восстановления, а также за счет более эф-

фективного использования электрической энергии на нагрев шихты в плазменной печи при разделении продуктов восстановления.

Мягкое железо, получаемое такой схеме, целесообразно использовать для производства наиболее дорогой металлопродукции, например, железного порошка для получения деталей по 3-D модели методом послойного лазерного спекания, или тонкого листа, получаемого по технологии производства полосы по концепции ISP на тонкослябовом литейно-прокатном агрегате или двухвалковой машине по технологии Krupp Thyssen Nirosta GmbH. Концентрат диоксида титана целесообразно перерабатывать по хлоридной технологии с получением пигментного диоксида титана или металлического титана с извлечением из него ванадия.

4.5. Заключение по главе 4

Согласно полученным результатам разделения продуктов восстановительного обжига в зависимости от используемого восстановителя получаются различные продукты. Продуктами карботермического восстановления являются металл и шлак на основе аносовита Ti_3O_5 , а при водородном восстановлении более ценные – безуглеродистый металл и шлак на основе рутила TiO_2 . При этом продукты карботермического и водородного восстановления отличаются значениями температуры размягчения и плавления. Для продуктов карботермического восстановления они составили около 1620 и 1650°C, а для продуктов водородного восстановления 1640 и 1680°C соответственно. Разница в значениях температуры размягчения и плавления продуктов карботермического и водородного восстановления обусловлена разницей в составе и физических свойствах рутила и аносовита. Однако полученные значения температуры плавления существенно ниже температуры плавления чистых рутила и аносовита, что обусловлено, по-видимому, наличием небольшого количества недовосстановленного железа в оксидной фазе и офлюсованием шлака за счет оксидов пустой породы.

Разделение продуктов восстановления существенно зависит от результатов предшествующего восстановительного обжига. Согласно результатам анализа

продуктов восстановительного обжига, ванадий удастся сохранить в оксидной фазе только при разделении продуктов водородного восстановления. При разделении продуктов карботермического восстановления ванадий распределяется между металлом и шлаком.

Получаемый в результате разделения продуктов восстановительного обжига с использованием водорода оксидный концентрат имеет в своем составе порядка 90,5 масс. % TiO_2 , что по количеству диоксида титана соответствует концентратам, получаемым из природных богатых рутилом руд.

Селективное восстановление железа из ильменитового концентрата успешно реализуется при использовании и углерода и водорода. Однако использование углерода требует более высоких значений температуры для увеличения скорости процесса восстановления по сравнению с водородом, при которых становится неизбежным восстановление титана до низших оксидов. Использование водорода позволяет вести восстановление при относительно низкой температуре (900°C), с достаточно высокой скоростью и получением более ценных продуктов, а также более энергоэффективно, чем при использовании углерода.

Таким образом, восстановление железа из ильменитового концентрата и получение востребованных продуктов – мягкого безуглеродистого железа и концентрата диоксида титана целесообразно осуществлять по схеме «селективное твердофазное восстановление железа водородом в многоподовой печи и разделение продуктов восстановления в плазменной печи». Многоподовая печь позволяет перерабатывать ильменитовый концентрат в дисперсном (сыпучем) виде, что исключает необходимость окускования концентрата, а также увеличивает реакционную поверхность для восстановления водородом. Отходящие газы, состоящие из водорода и паров воды, можно осушать и возвращать водород в технологический цикл. Использование при разделении продуктов восстановления плазменной печи позволит снизить затраты энергии на переработку ильменитового концентрата за счет более эффективного использования электрической энергии на нагрев шихты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ДИССЕРТАЦИИ

Несмотря на широкое распространение титансодержащего железорудного сырья в Российской Федерации вследствие отсутствия технологий рациональной комплексной переработки таких руд наблюдается дефицит сырья для производства продукции из титана – пигментного диоксида титана и металлического титана. Разработка технологии комплексной переработки титансодержащих железных руд с извлечением всех ценных элементов – железа, титана и ванадия позволит обеспечить сырьем предприятия сталеплавильного производства, а также ферросплавной, титановой, лакокрасочной и химической промышленности.

Получаемые в результате обогащения таких руд концентраты в зависимости от содержания TiO_2 перерабатывают по разным технологиям. Низкотитанистые (титаномагнетитовые) концентраты используют на интегрированных металлургических заводах по схеме «доменная печь – кислородный конвертер». Для титановой промышленности наиболее важное значение имеют высокотитанистые (ильменитовые) концентраты, которые используют для получения высокотитанистого шлака и попутного получения ванадиевого чугуна или для получения диоксида титана сернокислотным способом. Переработка по технологии «Sorel» позволяет получать высокотитанистый шлак и ванадиевый чугун, однако в целях экономии электрической энергии и предотвращения образования тугоплавких оксикарбонитридов титана в шлаке оставляют до 10 масс.% железа для получения жидкоподвижного шлака. Сернокислотный способ нацелен на извлечение диоксида титана, при этом образуются мало востребованные соли железа и ванадия.

Производство диоксида титана хлоридным способом преобладает над сернокислотным вследствие более высоких показателей загрязнения окружающей среды вторым. Однако использование ильменитовых концентратов для получения диоксида титана хлоридным способом не получило промышленного развития вследствие повышенного удельного расхода хлора и отсутствия рациональной схемы переработки побочных продуктов хлорирования. Для переработки хлоридным способом используют высокотитанистые шлаки, уменьшение содержания

оксидов железа в которых позволяет существенно сократить расход хлора. Возможность выделения соединений ванадия на стадии очистки продуктов конденсации, которые в дальнейшем отправляются на извлечение ванадия, для его наибольшего извлечения побуждает к сохранению ванадия в оксидной фазе.

Использование предварительного восстановления железа из ильменитовых концентратов в твердой фазе позволяет более энергоэффективно разделять продукты восстановления на металлическую и оксидную фазы.

Процессы, протекающие при восстановлении металлов из комплексных руд водородом, изучены мало, хотя извлечение металлов водородом имеет ряд преимуществ: возможность восстанавливать металлы без растворения в них углерода; возможность более селективного восстановления металлов, что позволит извлекать из руды необходимые элементы, не извлекая при этом вредные примеси благодаря различию термодинамических температур начала химических реакций; вести восстановление металлов без образования карбидов, что является актуальной задачей при извлечении карбидообразующих элементов.

Следует отметить, что излагаемый в литературе механизм восстановления железа из ильменита водородом строится на устаревших представлениях об атомно-молекулярной структуре вещества, согласно этому механизму, главная роль принадлежит диффузии водорода вглубь зерна ильменита, где происходит акт химической реакции, а затем отвода продукта реакции паров воды. Однако необходимо отметить, что растворение водорода в кристаллической решетке оксида невозможно, а диффузия молекул водорода и встречная диффузия воды в виде газа по порам в зерне ильменита затруднена.

С целью выявления условий селективного восстановления железа из ильменитового концентрата углеродом и водородом проведен термодинамический расчет в широком интервале температуры (750...1700°C для восстановления углеродом, и 600...1700°C для восстановления водородом) и количества восстановителя. Согласно результатам расчетов, селективное восстановление железа углеродом возможно при температурах ниже 1150°C и только при создании условий, при которых невозможно образование устойчивых соединений карбидов титана и ва-

надия. При этом равновесная степень металлизации железа составляет 98,5 %. Повышение температуры способствует увеличению степени металлизации железа, однако совместно с железом может восстанавливаться небольшое количество ванадия. Селективное восстановление железа водородом без восстановления ванадия возможно при температуре 700°C с равновесной степенью металлизации железа 90,08 %. Титан водородом практически не восстанавливается.

Важное влияние на процесс восстановления оказывает количество восстановителя. Восстановление железа, кремния, ванадия и титана при различном количестве водорода в системе имеет разные значения температуры начала восстановления, что связано с равновесным количеством паров воды, образующихся в результате восстановления (окислительно-восстановительным потенциалом газовой фазы).

Результаты проведенных нами экспериментов по твердофазному селективному восстановлению железа из ильменитовых концентратов показали, что получение целевых продуктов (мягкого железа и рутила) возможно только при низкотемпературном восстановлении (900 и 1000°C). При более высокой температуре (1100, 1200 и 1300°C) при использовании в качестве восстановителя и углерода и водорода возможно получение железа и аносовита. При этом восстановление железа водородом при температуре 900°C протекает значительно быстрее, чем при использовании углерода при аналогичной температуре. Скорость низкотемпературного водородного восстановления сопоставима со скоростью реакции восстановления углеродом при температуре 1300°C.

Селективное восстановление железа из ильменитового концентрата без восстановления титана и ванадия наблюдается только в условиях водородного восстановления при температуре 900°C, что подтверждает результаты термодинамического расчёта. Повышение температуры процесса до 1000°C сопровождается восстановлением ванадия.

При карботермическом восстановлении также возможно селективное восстановление железа, однако для осуществления такого процесса требуется прове-

дение длительной выдержки для достижения высокой степени металлизации железа вследствие малой скорости восстановления при температуре 900 и 1000°C.

Восстановление железа из ильменита при восстановлении и углеродом и водородом протекают по единому механизму. Роль восстановителя (углерода или водорода) заключается в преодолении энергии связи кислорода в кристаллической решетке оксида и связывании извлеченного кислорода в устойчивый оксид – CO или H₂O. В зависимости от условий процесса восстановления образованная анионная вакансия перемещается по кристаллической решетке оксида до тех пор, пока не встретится с аналогичными «заряженными» анионными вакансиями, в местах слияния которых находящиеся рядом катионы образуют металлическую связь. Скорость перемещения «заряженной» анионной вакансии определяется количеством дефектов анионной подрешетки оксида, которое в свою очередь зависит от температуры, наличия примесей катионов разного заряда и парциального давления кислорода. Вследствие разного сродства к кислороду железа, ванадия и титана железо как наиболее легковосстановимый элемент менее связан с анионами кристаллической решетки оксида, в связи с этим движение комплекса анионной вакансии с двумя электронами тормозится катионами железа.

В условиях большого количества дефектов в кристаллической решетке оксида по анионам кислорода, процесс восстановления протекает за счет электрон-анионной проводимости благодаря высокой подвижности анионов кислорода. В результате выделение частиц металлической фазы происходит внутри рудного зерна. При малом количестве дефектов в анионной подрешетке движение анионов кислорода затруднено. Извлечение кислорода на поверхности рудного зерна вызывает перемещение анионов кислорода в сторону поверхности, при этом из условия сохранения локального баланса зарядов совместно с кислородом происходит перемещение связанного с ним катиона железа. В этом случае слияние «заряженных» анионных вакансий и образование металлической фазы происходит на поверхности рудного зерна.

Восстановление железа из ильменитового концентрата и углеродом и водородом протекает с образованием железа и диоксида титана без образования

промежуточных оксидов. Дититанат железа не является промежуточной фазой процесса восстановления, а является результатом растворения диоксида титана в ильмените при температурах выше 1100°C.

Результаты расчета затрат энергии на реакцию восстановления показали, что частичное восстановление титана Ti^{4+} до Ti^{2+} (до аносовита Ti_3O_5) при температуре 1300°C приводит к увеличению затрат на протекание реакции на 70,09 кДж, а также на подогрев шихты от 900 до 1300°C на 73,13 кДж на 1 моль ильменита. Суммарные затраты энергии на восстановление железа из ильменита водородом при температуре 900 °C в 2,25 раз меньше затрат на протекание карботермического восстановления при температуре 1300°C и составляют 268,7 кДж на 1 моль $FeTiO_3$. Восстановление с использованием водорода при температуре 900°C по затратам энергии в 1,58 раз выгоднее по сравнению с карботермическим процессом главным образом за счет использования более эффективного энергоносителя – водорода. Вследствие относительно малой скорости реакции карботермического восстановления и потерь в окружающую среду разница затрат энергии на поддержание температуры может только увеличиваться.

В лабораторных условиях показана возможность разделения продуктов восстановления водородом на мягкое железо и концентрат диоксида титана с содержанием TiO_2 порядка 90% (масс.). В результате разделения продуктов карботермического восстановления получены металл и шлак на основе аносовита, а продуктов водородного восстановления – безуглеродистый металл и шлак на основе рутила. Сохранить ванадий в шлаке удастся только при разделении продуктов водородного восстановления. При разделении продуктов карботермического восстановления ванадий распределяется между металлом и шлаком.

На основе результатов проведенных исследований предложена рациональная технология переработки ильменитовых концентратов по схеме «селективное твердофазное восстановление железа в многоподовой печи и разделение продуктов восстановления в плазменной печи». Использование многоподовой печи позволит использовать ильменитовый концентрат в дисперсном (сыпучем) виде, что исключает необходимость окускования концентрата и обеспечивает большую ре-

акционную поверхность для восстановления водородом. Отходящие газы, состоящие из водорода и паров воды, можно осушать и возвращать водород в технологический цикл. Использование при разделении продуктов восстановления плазменной печи позволит снизить затраты энергии на переработку ильменитового концентрата за счет более эффективного использования электрической энергии на нагрев шихты.

Предлагаемая схема позволит решить несколько важных задач:

- обеспечить более качественным дефицитным сырьем производство титановой промышленности, в частности диоксида титана и металлического титана, а также попутно получать востребованный продукт – мягкое железо;

- позволит использовать без предварительного окускования ильменитовый концентрат фракций 0...1 мм, что сократит энергозатраты на подготовку рудного сырья и приведет к снижению экологической нагрузки;

- организовать более чистое производство с точки зрения экологии без выброса парниковых газов за счет использования водорода в качестве замены углероду;

- снизить затраты энергии на переработку ильменитового концентрата за счет снижения температуры процесса восстановления, а также за счет более эффективного использования электрической энергии на нагрев шихты в плазменной печи при разделении продуктов восстановления.

Получаемые продукты целесообразно использовать:

- мягкое железо для производства наиболее дорогой металлопродукции, например, железного порошка для получения деталей по 3-D модели методом послойного лазерного спекания, или тонкого листа, получаемого по технологии производства полосы по концепции ISP на тонкослябовом литейно-прокатном агрегате или двухвалковой машине по технологии Krupp Thyssen Nirosta GmbH.

- концентрат диоксида титана перерабатывать по хлоридной технологии с получением пигментного диоксида титана или металлического титана с извлечением из него ванадия.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО ДИССЕРТАЦИИ

1. Селективным твердофазным восстановлением железа из ильменитового концентрата водородом при температуре 900°C и выдержке 30 минут удастся получить чистые востребованные продукты – мягкое железо и концентрат диоксида титана. Получение аналогичных продуктов возможно и при использовании углерода при такой же температуре, однако процесс восстановления протекают существенно медленнее. Повышение температуры увеличивает скорость процесса восстановления железа углеродом, однако при этом совместно с железом в металл частично переходит ванадий, а титан восстанавливается до оксида Ti_3O_5 .

2. Восстановление железа осуществляется по электрохимическому механизму посредством передачи электронов от восстановителя к восстанавливаемым катионам. Место выделения металлической фазы определяется разницей в скорости движения заряженных анионных вакансий и ионов кислорода и железа в кристаллической решетке оксида, которое в свою очередь зависит от количества восстановительных дефектов анионной подрешетки оксида.

3. Восстановление железа из ильменитового концентрата протекает с образованием железа и диоксида титана без образования промежуточных оксидов. При температуре выше 1100°C происходит растворение диоксида титана, образованного при восстановлении железа, в ильмените. Восстановление углеродом при температуре выше 1100°C протекает с восстановлением железа до металла и титана до аносовита Ti_3O_5 , а при 1300°C происходит восстановление титана до металла с последующим образованием карбида титана.

4. В лабораторных условиях удастся разделить продукты восстановления, полученные металлизацией ильменитового концентрата водородом, на мягкое железо и концентрат диоксида титана с содержанием TiO_2 порядка 90,5 масс. %.

5. Предложена технологическая схема и набор технологического оборудования для комплексной переработки ильменитового концентрата с получением востребованных продуктов – мягкого железа и концентрата диоксида титана.

Рекомендации для дальнейшего развития работы

Полученные в работе результаты показывают, что в твердой фазе удается селективно восстановить железо из ильменитового концентрата и углеродом и водородом с получением мягкого железа и концентрата диоксида титана. Использование водорода позволяет селективно восстанавливать железо с более высокой скоростью и более энергоэффективно по сравнению с углеродом.

Таким образом, для получения концентрата диоксида титана и мягкого железа целесообразно производить предварительную металлизацию ильменитовых концентратов с использованием водорода или водородсодержащих смесей с пониженным парциальным давлением водорода, подбирать оптимальное сочетание температуры, парциального давления водорода и продолжительности восстановительного обжига.

Использование в восстановительных агрегатах водородсодержащих газов является актуальной задачей в связи с мировым трендом на отказ от углеродных технологий.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Электрометаллургия и химия титана / В.А. Резниченко, В.С. Устинов, И.А. Карязин и др. –М.: Наука, 1982. – 278 с.
2. Борисенко Л.Ф. Ванадий. –М.: Недра, 1983. – 150 с.
3. Резниченко В.А., Шабалин Л.И. Титаномагнетиты: месторождения, металлургия, химическая технология. –М.: Наука, 1986. – 294 с.
4. Найфонов Т.Б. Флотация титановых минералов при обогащении комплексных титаносодержащих руд. – Л.: Наука, 1979. – 165 с.
5. Еремин Н.Я., Стаханов В.В., Войцехович Е.Б. // Обогащение руд. 1969. №5. С. 5-8.
6. Резниченко В.А. и др. Исследование двухстадийного процесса электроплавки пудожгорского титаномагнетитового концентрата //Процессы производства титана и его двуокиси. М.: «Наука. – 1973. – С. 31-37.
7. Чижевский В.Б., Шавакулева О.П. Обогащение титаномагнетитовых руд с целью получения кондиционного ильменитового концентрата //Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2013. – №. 4 (44). – С. 10-13.
8. Хабаши Ф. Химическое обогащение ильменита //Сборник научных статей III международного конгресса «Цветные металлы -2011». – 2011. – С. 7-9.
9. Кушпаренко Ю.С. и др. Рациональная технология обогащения ильменит-титаномагнетитовых руд на примере Куранахского месторождения //Разведка и охрана недр. – 2005. – №. 4. – С. 60-63.
10. Чижевский В.Б., Шавакулева О.П., Гмызина Н.В. Обогащение титаномагнетитовых руд Южного Урала //Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. ГИ Носова. – 2012. – №. 2. – С. 5-7.
11. Ле Ш. Х., Карелина Н.В., Карелин В.А. Особенности обогащения ильменитовых концентратов из Вьетнама //Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера,

посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга, 21–24 сентября 2020 г., г. Томск. – Томский политехнический университет, 2020. – С. 457-458.

12. Карелин В.А. и др. Процессы электростатической сепарации и флотации в обогащении ильменитовых руд из Вьетнама и химическая переработка полученных концентратов //Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – №. 2. – С. 38-52.

13. Ракаев А.И. и др. Изучение особенностей вещественного состава ильменит-титаномагнетитовых руд месторождения Юго-Восточная Гремяха (ЮВГ) и выбор рациональной схемы обогащения //Вестник Мурманского государственного технического университета. – 2009. – Т. 12. – №. 4. – С. 614-618.

14. Садыхов Г.Б. Фундаментальные проблемы и перспективы использования титанового сырья в России //Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2020. – Т. 63. – №. 3-4. – С. 178-194.

15. Шманенков И.В. Плавка уральских титаномагнетитов. - М.; Л.: Цветметиздат СССР, 1932. - 84 с.

16. Алекторов Р.В. Исследование и разработка технологии переработки титаномагнетитовых руд Качканарского месторождения с повышенным содержанием диоксида титана: дис. – Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, 2020.

17. Chen DS, Zhao LS, Liu YH, Qi T, Wang JC, Wang LN. A novel process for recovery of iron, titanium, and vanadium from titanomagnetite concentrates: NaOH molten salt roasting and water leaching processes. J. Hazard. Mater., 2013; 244-245 (2): 588.

18. Chen DS, Song B, Wang LN, Qi T, Wang Y, Wang WJ. Solid state reduction of Panzhihua titanomagnetite concentrates with pulverized coal. Miner. Eng., 2011; 24 (8): 864.

19. Хабаши Ф. Химическое обогащение ильменита //Сборник научных статей III международного конгресса «Цветные металлы-2011. – 2011. – С. 7-9.

20. Байбеков М.К., Попов В.Д., Чепрасов И.М. и др. Производство четыреххлористого титана. М.: Metallurgy, 1987, 128 с.
21. Зеликман А.Н., Коршунов Б. Г. Metallurgy редких металлов. М.: Metallurgy, 1991. 432 с.
22. Мальшин В.М., Завадовская В. Н., Пампушко Н. А. Metallurgy титана. М //Metallurgy. – 1991.
23. Денисов С.И. Электротермия титановых шлаков. – М.: Metallurgy, 1979. – 165 с.
24. Мишенев М.А., Крамник В.Ю., Цаболов Ю.А., Немерюк Ю.Г., Мовсесов Е.Г. Плавка ильменитовых концентратов различных месторождений на богатый титановый шлак. Сборник «Титан и его сплавы» //Вып. IX. Metallurgy и химия титана. М., изд-во АН СССР. – 1963.
25. Еременко В.А., Бейниш А.М. Электропроводность двойных систем, образованных огнеупорными окислами //Журн. неорганической химии. – 1956. – Т. 1. – №. 9. – С. 2118-2130.
26. Жиров Д.М. Применение плазменно-дугового жидкофазного восстановления металлов газами для переработки комплексного сырья //Современная электрометаллургия. – 2011.
27. Алексеев Л.Ф., Ченцов А.В., Шаврин С.В. Metallurgical оценка уральских ильменитовых концентратов // Комплексная переработка metallurgical сырья. Препринт. – Екатеринбург: УрО РАН, 1994. С. 27 – 35.
28. Электрометаллургия и химия титана / В.А. Резниченко, В.С. Устинов, И.А. Карязин и др. – М.: Наука, 1982. – 278 с.
29. Резниченко В.А., Соловьев В.И., Бурмистрова Т.М. Metallurgical оценка титаномагнетитового концентрата Чинейского месторождения // Комплексное использование минерального сырья. 1986. №2. С. 60 – 63.
30. Никифоров, Б.А. Разработка научных основ и технологической схемы комплексной переработки титаномагнетитовых руд Челябинской области: Отчет по НИР / Б.А. Никифоров, Э.В. Дюльдина // МГТУ им. Г.И. Носова. – Магнитогорск, 2006. – 34 с.

31. Рощин А.В., Грибанов В.П., Асанов А.В. Селективное восстановление и пирометаллургическое разделение металлов титаномагнетитовых руд //Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallurgy. – 2006. – №. 10 (65). – С. 49-55.

32. Рощин В.Е., Асанов А.В., Рощин А.В. Твердофазная металлизация железованадиевых концентратов и жидкофазное разделение продуктов их восстановления //Металлы. – 2010. – №. 6. – С. 15-22.

33. Асанов А.В., Рощин А.В., Рощин В.Е. Твердофазная металлизация железо-ванадиевых концентратов, получаемых из титаномагнетитовых руд //Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallurgy. – 2010. – №. 13 (189). – С. 32-36.

34. Асанов А.В. Твердофазная металлизация и жидкофазное разделение продуктов восстановления титаномагнетитовых руд и концентратов : дис. – Южно-Уральский государственный университет, 2010.

35. Леонтьев, Л.И. Пирометаллургическая переработка комплексных руд / Л.И. Леонтьев, Н.А. Ватолин, С.В. Шаврин и др. – М.: Metallurgy, 1997. – 431 с.

36. Zulhan Z. et al. Effect of temperature patterns on iron nugget formation in fluxless processing of titanomagnetite //Scientific Reports. – 2022. – Т. 12. – №. 1. – С. 8941.

37. Kikuchi S. et al. ITmk3 process // Kobelco technology review. – 2010. – Т. 29. – С. 77-84.

38. Goncharov K.V. et al. Reduction Roasting of the Crude Titanomagnetite Concentrate from the Gremyakha–Vyrmes Deposit with the Formation of a Titanium–Vanadium Slag and a Granulated Metal //Russian Metallurgy (Metally). – 2023. – Т. 2023. – №. 9. – С. 1215-1220.

39. Панишев, Н.В. Металлизация шпатовых железняков и титаномагнетитов челябинской области / Н.В. Панишев, В.Ф. Рашников, Б.А. Дубровский, Е.В. Редин // Восьмой международный промышленный форум «Реконструкция промышленных предприятий – прорывные технологии в металлургии и машиностроении» – 2016. С. 48 – 49.

40. Пат. 2087542 Российская Федерация, МПК7 С21В13/00. Способ пирометаллургического обогащения комплексных железосодержащих материалов / Н.А. Ватолин, А.С. Вусихис, В.И. Двинин, Л.И. Леонтьев, С.Г. Майзель, С.В. Шаврин. – №94041489/02; заявл. 16.11.1994; опубл. 20.08.1997.

41. Производство тугоплавких редких металлов: металлургия титана и его соединений: учебное пособие / Е.В. Богатырева. – М.: Изд. Дом НИТУ «МИСиС», 2019. – 161 с.

42. Большаков К.А. Химия и технология редких и рассеянных элементов. // Учеб. Пособие Ч.П. / Под ред. К.А. Большакова. М.: Высш. шк., 1976. 360 с.

43. Белякова Е.П., Двернякова А.А., Широкова Г.А. Солянокислотный метод переработки ильменитовых концентратов. Киев: Наук. думка, 1971. 84 с.

44. Вестник химической промышленности – URL: <http://vestkhimprom.ru/posts/rossijskij-rynok-dioksida-titana-realii-iperspektiv>

45. Тарасов А. В. Металлургия титана. М.: Академкнига, 2003. 328 с.

46. Черноусов П.И. Металлургия железа в истории цивилизации: Учеб. пособие. / П.И. Черноусов, В.М. Мапельман, О.В. Голубев / - М.: МИСиС, 2006. - 350 с

47. Люнген Х.Б., Шмеле П. Доменная печь без кокса и углерода? //Черные металлы. – 2005. – №. 5. – С. 26-31.

48. Сибгатуллин С.К. Влияние коксового орешка на фильтрацию жидких продуктов плавки в горне доменной печи. / Сибгатуллин С.К., Харченко А.С., Чевычелов А.В., Колосов А.В., Гостенин В.А., Пишнограев С.Н. //Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. ГИ Носова. – 2010. – №. 4. – С. 28-30.

49. Лялюк В.П., Товаровский И.Г., Тараканов А.К. Проблемы реализации вдувания пылеугольного топлива и альтернативных технологий доменной плавки //Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2011. – №. 11. – С. 20-26.

50. Филатов С.В. Совершенствование технологии доменной плавки с использованием пылеугольного топлива в доменном цехе № 1 ПАО НЛМК.

/Филатов С.В., Мясоедов С.В., Титов В.Н., Загайнов С.А., Гилева Л.Ю. //Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2018. – №. 7. – С. 33-39.

51. Сибгатуллин С.К., Харченко А.С., Бегинюк В.А. и др. Совершенствование хода доменного процесса повышением расхода природного газа по газодинамике в верхней ступени теплообмена // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. 2017. Т. 15. № 1. С. 38–44.

52. Рогожников С.П., Рогожников И.С. Определение степени использования водорода в доменной печи //Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2020. – Т. 75. – №. 10. – С. 1129-1134.

53. Бородин А.В. Анализ возможности снижения выбросов CO₂ при замене углерода водородом в доменной плавке. / Бородин А.В., Степанова А.А., Вохмякова И.С., Берсенев И.С., Гилева Л.Ю., Загайнов С.А. // Металлургия: технологии, инновации, качество. – 2021. – С. 109-114.

54. Исследование физико-химических свойств агломерата повышенного качества фабрики № 5 ПАО «ММК» при восстановлении в среде водорода / С.К. Сибгатуллин, А.С. Харченко, В.И. Сысоев, А.А. Полинов // Черные металлы. – 2022. – № 3. – С. 4-9.

55. Возможность восстановления железа дополнительным водородом, вводимым в поток природного газа доменной плавки / А.С. Харченко, М.И. Сибгатуллина, Д.М. Чукин, В.А. Бигеев // Черные металлы. – 2022. – № 12. – С. 17-23.

56. Физико-химические характеристики железорудного сырья при восстановлении в среде водорода под статической нагрузкой / С.К. Сибгатуллин, А.С. Харченко, В.И. Сысоев, У.Ж. Игликова // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования: Тезисы 80-й международной научно-технической конференции, Магнитогорск, 18–22 апреля 2022 года. Том 1. – Магнитогорск: Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, 2022. – С. 86.

57. Совершенствование процесса производства чугуна в доменных печах увеличением потребления газов-восстановителей с повышенной долей водорода: Отчет по НИР / МГТУ им. Г.И. Носова; рук. А.С. Харченко. Магнитогорск, 2022. 32 с.

58. Будущее сталеплавильного производства – Как европейская сталелитейная промышленность может достичь углеродной нейтральности The future of steelmaking – How the European steel industry can achieve carbon neutrality 05.2020 www:/rroland_berger_future_of_steelmaking-1.pdf

59. Декарбонизация стальной отрасли: вызов на ближайшие десятилетия gmk.center/wp-content/uploads/2021/07/

60. Patisson F., Mirgaux O. Hydrogen ironmaking: How it works //Metals. – 2020. – Т. 10. – №. 7. – С. 922.

61. Ma Y. et al. Hierarchical nature of hydrogen-based direct reduction of iron oxides //Scripta Materialia. – 2022. – Т. 213. – С. 114571.

62. Ершов Ю. Л. и др. Водородная эра в отечественной металлургии. Сообщение 1 //Сталь. – 2021. – №. 11. – С. 50.

63. Косырев К.Л., Еланский Д.Г., Бараненко М.А. Итоги XVI Международного конгресса сталеплавильщиков // Черная металлургия. Бюллетень научной и экономической информации. 2021. Т. 77. №. 8. С. 869-875.

64. Энергетическая стратегия Российской Федерации на период до 2035 года <https://minenergo.gov.ru/node/1026>.

65. Правительство Российской Федерации утвердило план мероприятий по развитию водородной энергетики. – URL: <https://minenergo.gov.ru/node/19194>.

66. План мероприятий «Развитие водородной энергетики в Российской Федерации до 2024 года» – URL: <http://static.government.ru/media/files/7b9bstNfV640nCkkAzCRJ9N8k7uhW8mY.pdf>

67. Роцин В.Е., Роцин А.В. Физика пирометаллургических процессов. Учебник. – Москва; Вологда: Инфра-Инженерия, 2021. – 304 с.

68. Роцин В.Е., Роцин А.В., Кузнецов Ю.С., Гойхенберг Ю.Н. Технологические и материаловедческие аспекты перехода в черной металлургии на безуглеродные процессы //Черные металлы. – 2021. – №. 11. – С. 10-16.

69. Декарбонизация сталеплавильного производства с позиций электронной теории восстановления металлов / В.Е. Роцин, А.Д. Дрозин, П.А. Гамов, К.И. Смирнов // Черные металлы. – 2023. – № 2. – С. 10-16.

70. Naseri Seftajani M., Schenk J. Thermodynamic of liquid iron ore reduction by hydrogen thermal plasma //Metals. – 2018. – Т. 8. – №. 12. – С. 1051.

71. Spreitzer D., Schenk J. Reduction of iron oxides with hydrogen—a review //steel research international. – 2019. – Т. 90. – №. 10. – С. 1900108.

72. John D.H.S., Hayes P.C. Microstructural features produced by the reduction of wustite in H₂/H₂O gas mixtures //Metallurgical Transactions B. – 1982. – Т. 13. – С. 117-124.

73. Matthew S.P., Cho T.R., Hayes P.C. Mechanisms of porous iron growth on wustite and magnetite during gaseous reduction //Metallurgical transactions B. – 1990. – Т. 21. – С. 733-741.

74. Matthew S.P., Hayes P.C. Microstructural changes occurring during the gaseous reduction of magnetite //Metallurgical Transactions B. – 1990. – Т. 21. – С. 153-172.

75. Matthew S.P., Hayes P.C. In situ observations of the gaseous reduction of magnetite //Metallurgical Transactions B. – 1990. – Т. 21. – С. 141-151.

76. Farren M., Matthew S.P., Hayes P.C. Reduction of solid wustite in H₂/H₂O/CO/CO₂ gas mixtures //Metallurgical Transactions B. – 1990. – Т. 21. – С. 135-139.

77. Chen J., Jak E., Hayes P. C. Investigation of the reduction roasting of saprolite ores in the Caron process: effect of sulphur addition //Mineral Processing and Extractive Metallurgy. – 2021. – Т. 130. – №. 2. – С. 170-179.

78. Закуцкая, Л.А. Твердофазное частичное восстановление бедных марганцевых руд в среде водорода / Л.А. Закуцкая, А.С. Харченко, М.В. Потапова // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования: Тезисы докладов 81-й международной научно-технической конференции, Магнитогорск, 17–21

апреля 2023 года. Том 1. – Магнитогорск: Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, 2023. – С. 112.

79. Sibagatullin, S.K. Physicochemical characteristics of high-quality sinter, manganese ore and their mixture reduced with hydrogen / S.K. Sibagatullin, A.S. Kharchenko, V.I. Sysoev // AIP Conference Proceedings : 16, Nizhny Tagil, 17–19 июня 2021 года. – Nizhny Tagil, 2022. – P. 020055.

80. Косдаулетов, Н.Ы. Получение высокомарганцевого шлака путем восстановления железа и фосфора из железомарганцевых руд водородом / Н.Ы. Косдаулетов, А.В. Рошин, В.Е. Рошин // Черные металлы. – 2024. – № 2. – С. 4-9.

81. Лабораторные исследования твердофазного восстановления никельсодержащих руд Сахаринского месторождения с получением металлизированного продукта / В.А. Бигеев, А.С. Харченко, М.В. Потапова, В.И. Сысоев // Черные металлы. – 2023. – № 12.

82. Определение расхода водорода для твердофазного селективного восстановления комплексного железорудного сырья в лабораторных исследованиях / В. А. Бигеев, С. К. Сибатуллин, А. С. Харченко, М. В. Потапова // Черные металлы. – 2021. – № 12. – С. 25-30.

83. Изучение процесса комбинированного водородноуглеродного восстановления железоникелевых руд / В.А. Бигеев, М.В. Потапова, А.С. Харченко и др. // Физико-химические основы металлургических процессов (фхомп 2022): сборник трудов международной научной конференции имени академика А.М. Самарина, посвященной 120-летию со дня рождения выдающегося ученого-металлурга, академика АН СССР Самарина А.М., 265-летию со дня основания Выксунского металлургического завода и 20-летию Выксунского филиала НИТУ «МИСиС», Выкса, 10–14 октября 2022 года. – Выкса: АО "Выксунский металлургический завод", 2022. – С. 396-403.

84. Zhao Y., Shadman F. Reduction of ilmenite with hydrogen //Industrial & engineering chemistry research. – 1991. – Т. 30. – №. 9. – С. 2080-2087.

85. Dang J., Zhang G., Chou K. Kinetics and mechanism of hydrogen reduction of ilmenite powders //Journal of alloys and compounds. – 2015. – Т. 619. – С. 443-451.

86. Si X. et al. Phase transformation and reduction kinetics during the hydrogen reduction of ilmenite concentrate //International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials. – 2012. – Т. 19. – №. 5. – С. 384-390.

87. Briggs R. A., Sacco A. Hydrogen reduction mechanisms of ilmenite between 823 and 1353 K //Journal of materials research. – 1991. – Т. 6. – №. 3. – С. 574-584.

88. Lv W. et al. Effect of preoxidation on the reduction of ilmenite concentrate powder by hydrogen //International journal of hydrogen energy. – 2019. – Т. 44. – №. 8. – С. 4031-4040.

89. Sargeant H. M. et al. Hydrogen reduction of ilmenite: Towards an in situ resource utilization demonstration on the surface of the Moon //Planetary and Space Science. – 2020. – Т. 180. – С. 104751.

90. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов/ Г.Б. Синярев, Н.А. Ватолин, Б.Г. Трусов и др. – М.: Наука, 1982. – 263 с.

91. Моисеев, Г.К. Термодинамическое моделирование в неорганических системах/ Г.К. Моисеев, Г.П. Вяткин. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 1999. – 256 с.

92. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Л.В. Гурвич, Г.А. Хачкурузов, В.А. Медведев и др. – М.: АН СССР, 1962. Т.1. – 1262 с; Т.2. – 916 с.

93. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. – М.: Наука –Т.1 – 4, 1978–1982.

94. JANAF Thermochemical Tables. NSRDS – NBS37. Washington: Gove Printing Office, 1971. 1144 p.

95. Роцин В. Е., Роцин А. В., Ахметов К. Т. Механизм и последовательность восстановления металлов в решетке хромшпинелида //Металлы. – 2014. – №. 2. – С. 3.

96. Роцин В. Е. и др. Роль силикатной фазы в процессах восстановления железа и хрома и их окисления с образованием карбидов при производстве углеродистого феррохрома //Металлы. – 2016. – №. 5. – С. 11-21.

97. Смирнов, К. И. Термодинамическое моделирование восстановления металлов водородом из ильменитового концентрата / К. И. Смирнов // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2024. – Т. 80, № 1. – С. 29-37.

98. Powder Diffraction File International Centre for Diffraction Data (PDF – 2, ICPDS, 00-075-1209).

99. Powder Diffraction File International Centre for Diffraction Data (PDF – 2, ICPDS, 00-087-0721).

100. Powder Diffraction File International Centre for Diffraction Data (PDF – 2, ICPDS, 00-076-0318).

101. Powder Diffraction File International Centre for Diffraction Data (PDF – 2, ICPDS, 00-076-2372).

102. Powder Diffraction File International Centre for Diffraction Data (PDF – 2, ICPDS, 00-082-1137).

103. Smirnov K.I., Gamov P.A., Roshchin V.E. Propagation of Solid-Phase Iron Reduction in a Layer of Ilmenite Concentrate //Steel in Translation. – 2020. – Т. 50. – №. 3. – С. 146-150.

104. Смирнов, К. И. Распространение твердофазного восстановления железа в слое ильменитового концентрата / К. И. Смирнов, П. А. Гамов, В. Е. Роцин // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2020. – Т. 63, № 2. – С. 116-121.

105. Roshchin V.E., Gamov P.A., Roshchin A.V., Salikhov S.P. The Electronic Theory of Reduction and the Extraction of Metals from Ore. Steel in Translation. 2019. Vol. 49. No. 5. P. 319–327.

106. V.E. Roshchin, A.V. Roshchin. Electron mechanism of reduction processes in blast and ferroalloy furnaces. CIS Iron and Steel Review — Vol. 17 (2019), pp. 14–24

107. Роцин В.Е., Роцин А.В., Гамов П.А., Бильгенов А.С. Электро- и массообмен при восстановлении металлов твердым углеродом в твердых комплексных оксидах //Металлы. 2020. №1. –С. 59–71.

108. Роцин В.Е., Роцин А.В., Электронные процессы при восстановлении и извлечении металлов из руд. *Электromеталлургия*, 2020. №1. – С 14–24.

109. Бардин И.П., Халимов Ф.Б. Восстановление ильменита газообразным восстановителем и твердым углеродом // *Титан и его сплавы*. – М.: Вып. 11. С. 16-22.

110. Webster A.H., Bright N.F.H. The System Iron–Titanium–Oxygen at 1200° C. and Oxygen Partial Pressures Between 1 Atm. and 2×10^{-14} Atm // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1961. – Т. 44. – №. 3. – С. 110-116.

111. Новохатский И.А., Ленев Л.М., Савинская А.А. Об образовании соединений в системе FeO-TiO₂ // *Изв. АН СССР, Металлы*. – 1965. – №. 2. – С. 65-71.

112. Michaud G.G., Pidgeon L.M. Selective Reduction of Iron in Ilmenite and the Oxygen Pressure of TiO₂-x,(Rutile) // *The transaction of the canadian institute of mining*. – 1954. – Т. 57. – С. 187-189.

113. Асанов А. В. Твердофазная металлизация и жидкофазное разделение продуктов восстановления титаномагнетитовых руд и концентратов : дис. – Южно-Уральский государственный университет, 2010.

114. Poggi D., Charette G. G., Rigaud M. Reduction of ilmenite and ilmenite ores // *Titanium science and technology*. – Boston, MA : Springer US, 1973. – С. 247-259.

115. Smirnov, K. Specific features of metal reduction from ilmenite concentrate / K. Smirnov, P. A. Gamov // *AIP Conference Proceedings* : 16, Nizhny Tagil, 17–19 июня 2021 года. – Nizhny Tagil, 2022. – P. 020052.

116. Селективное восстановление железа из ильменитового концентрата / К. И. Смирнов, П. А. Гамов, В. С. Самолин, В. Е. Роцин // *Черные металлы*. – 2024. – № 7. – С. 19-23.

117. Куликов И.С. (ред.). Атлас шлаков: Справочное издание. Пер. с нем. – М.: *Металлургия*, 1985. 208 с.

118. Смирнов, К. И. Затраты энергии при селективном восстановлении железа из ильменитового концентрата / К. И. Смирнов, П. А. Гамов, С. В. Рущиц //

Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2024. – Т. 80, № 7. – С. 54-60.

119. Салихов С.П. Теоретические и технологические основы безотходной пирометаллургической переработки сидероплезитовой руды: дис. – Челябинск, 2017.

120. Smirnov, K. I. Pyro-metallurgical processing of ilmenite concentrate with production of iron and titanium oxides / K. I. Smirnov, P. A. Gamov // *Solid State Phenomena*. – 2021. – Vol. 316. – P. 385-389.

121. Смирнов К. И., Гамов П. А., Самолин В. С. Рациональная технология переработки ильменитового концентрата с получением мягкого железа и концентрата диоксида титана // *Современные проблемы электрометаллургии стали: материалы XIX Всероссийской конференции с международным участием*. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2024. – С. 128–140